

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/032274 A1

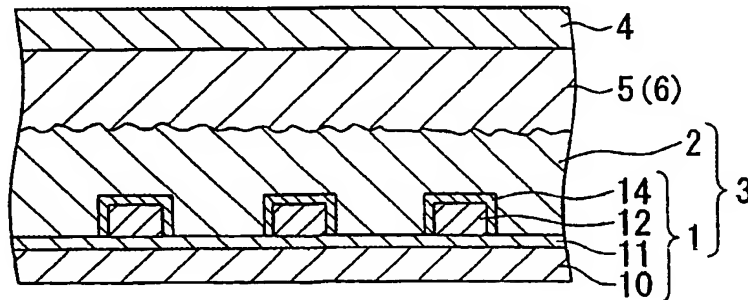
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 14/00, H01L 31/04  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012738  
(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 3 日 (03.10.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-291219 2002 年 10 月 3 日 (03.10.2002) JP  
特願 2002-306723 2002 年 10 月 22 日 (22.10.2002) JP  
特願 2002-328109 2002 年 11 月 12 日 (12.11.2002) JP  
特願 2002-328566 2002 年 11 月 12 日 (12.11.2002) JP  
特願 2003-305269 2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松井 浩志 (MAT-SUI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場

- 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP).  
岡田 顕一 (OKADA, Kenichi) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 川島 卓也 (KAWASHIMA, Takuya) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 田辺 信夫 (TANABE, Nobuo) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 江連 哲也 (EZURE, Tetsuya) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(続葉有)

(54) Title: ELECTRODE SUBSTRATE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, CONDUCTIVE GLASS SUBSTRATE AND PRODUCTION METHOD THEREOF, AND PIGMENT SENSITIZING SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 電極基板、光電変換素子、導電性ガラス基板およびその製造方法、並びに色素増感太陽電池



(57) Abstract: The surface of a metal wiring layer (12) in an electrode substrate (1) is insulation-coated by an insulation layer (14). In a photoelectric conversion element using this electrode substrate (1), the metal wiring layer (12) is positively shielded from an electrolyte or the like to effectively prevent its corrosion and a current leakage and improve a photoelectric conversion efficiency. The insulation layer (14) is preferably formed of a material containing a glass component, especially preferably formed by printing paste containing glass frits. The metal wiring layer (12) is preferably formed by a printing method.

(57) 要約: 電極基板1では、金属配線層12の表面が、絶縁層14により絶縁被覆されている。この電極基板1を用いた光電変換素子では、金属配線層12が電解質溶液などから確実に遮蔽され、その腐食や漏れ電流を効果的に抑制し、光電変換効率が向上できる。絶縁層14は、ガラス成分を含む材料から形成することが好ましく、特に、ガラスフリットを含むペーストの印刷により形成することが好ましい。金属配線層12は、印刷法により形成することが好ましい。



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

電極基板、光電変換素子、導電性ガラス基板およびその製造方法、  
並びに色素増感太陽電池

## 技術分野

本発明は、光電変換素子などに使用される電極基板および導電性ガラス基板、  
光電変換素子、および色素増感太陽電池に関する。

## 背景技術

色素増感太陽電池は、安価で高い変換効率を得られる光電変換素子として着目されている（例えば、特開平01-220380号公報、およびミカエル・グレーツェル（M. Graetzel）ら、ネイチャー（Nature）誌、（英国）、1991年、第737号、p. 353参照）。一般に、この種の光電変換素子では、透明な導電性基板の上に、二酸化チタンなどの酸化物半導体ナノ粒子を用いた多孔膜が形成され、この多孔膜に増感色素を担持させて半導体電極が構成されている。この半導体電極と、白金スパッタが施された導電性ガラスなどの対極とが組み合わせられ、両極間にヨウ素・ヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む有機電解液が、電荷移送層として充填される。

半導体極を、ラフネスファクタが1000以上という大きな比表面を有する多孔膜構造とすることで光吸収率が高められる。光吸収率が10%以上の光電変換効率も報告されている。色素増感太陽電池は、コスト面でも、現行のシリコン系太陽電池の1/2～1/6程度と予想されている。色素増感太陽電池は、必ずしも複雑・大規模な製造設備を必要とせず、更に有害物質も含まないため、大量普及に対応できる安価・大量生産型太陽電池として、高い可能性を有する。

透明な導電性基板としては、ガラス基板表面にスズ添加酸化インジウム（ITO）、フッ素添加酸化スズ（FTO）などの透明導電膜を予めスパッタやCVDなどの手法により被覆したものが一般的である。しかし、ITOやFTOの比抵抗は $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と、銀、金といった金属の比抵抗の約100倍も

の値を示す。このため、市販されている透明導電ガラスは抵抗値が高く、太陽電池に用いた場合、特に大面積セルとした場合に、光電変換効率の低下が著しい。

透明導電ガラスの抵抗を下げる手法としては、透明導電層（ITO、FTOなど）の形成厚さを厚くすることが考えられる。しかし、十分な抵抗値を得られるほどの厚さで膜形成すると透明導電層による光吸収が大きくなって、入射光の窓材透過効率が著しく低下する。結果として、やはり太陽電池の光電変換効率が低下する。

このような問題点に対する解決策として、例えば、太陽電池の窓極などとして使用する透明導電層付き基板の表面に開口率を著しく損なわない程度に金属配線層を設け、基板の抵抗を下げようとする検討がなされている（例えば、特願2001-400593号参照。）。このように基板表面に金属配線層を設ける場合には、電解液による金属配線の腐食、金属配線層からの電解液への逆電子移動を防止するため、少なくとも金属配線層表面部分が、何らかの遮蔽層により保護されている必要がある。この遮蔽層は、回路表面を緻密に被覆していなければならない。

図26Aおよび図26Bは、色素増感太陽電池の一例を示す。この色素増感太陽電池は、電極基板61上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜62を有する作用極63と、この作用極63に対向して設けられた対極64とを備えている。これらの作用極63と対極64との間には、電解液が充填されることにより電解質層65が形成されている。

電極基板61は、ガラス板などの基材610上に、スズ添加酸化インジウム（ITO）やフッ素添加酸化スズ（FTO）などからなる透明導電層611が形成されたものである。酸化物半導体多孔膜62からの集電効率を向上するため、透明導電層611の上に、金、白金、銀などからなる格子状の金属配線層612が設けられている。さらに、金属配線層612や透明導電層611の表面は、金属配線層612の腐食、電解質層65との短絡や漏れ電流（逆電子移動）等による出力低下などの不都合を抑制するため、ITO、FTO、酸化チタン、酸化亜鉛などの酸化物半導体からなる遮蔽層613により被覆されている。電解質層65に代

えて、p型半導体などからなる固体の電荷移送層66を用いてもよい。基材610側から太陽光などの光が入射すると、作用極63と対極64との間に起電力が生じる。

遮蔽層613の形成は、スパッタ法やスプレー熱分解法(SPD)などの薄膜形成法を用いて、酸化物半導体からなる膜を金属配線層612上に成膜することにより行える。しかし、透明導電層611や金属配線層612の表面はボイドや亀裂、粒界などの微細な凹凸形状(プロファイル)を呈しているため、緻密な遮蔽層613を均一に形成することは難しく、遮蔽層613の形成不良により、金属配線層612が露出された未被覆部分が生じることがある。この場合、金属配線層612の腐食や、金属配線層612から電解質層65などへの逆電子移動による漏れ電流の発生等による出力低下などの不都合を抑制する効果が低下し、太陽電池(セル)の特性を著しく損ねるおそれがある。

遮蔽層613の形成不良を抑制するため、遮蔽層613の被覆厚を厚くすると、光電子移動の阻害を生じたり、光透過率の低下のため、却って光電変換効率を低下させるおそれがある。

例えば、金属配線層612の形成を、金属微粒子などの導電性粒子と、ガラスフリットなどの結合剤とを主成分とする導電性ペーストを用いて行う場合、金属配線層612の導電率の点からは、結合剤の配合比は少ないほうがよいが、金属配線層612の内部や表面にボイドやピンホールなどの微細かつ急峻な凹凸、影部が生じやすく、遮蔽層の形成が困難である。結合剤の配合比を増やすと、金属配線層612の導電率が低下するため、集電効率が低下し、セル特性を著しく損ねるおそれがある。

電極基板61に金属配線層612を設けず、酸化物半導体多孔膜62からの集電を透明導電層611のみで行おうとすると、透明導電層611を構成するFTOなどの半導体の比抵抗が $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と、金、銀などの金属の100倍以上となることから、特に大面積セルの場合に光電変換効率の低下が著しくなる。透明導電層611の抵抗を下げるため、その厚さを大きくすると、透明導電層611の光透過性が著しく低下し、やはり、光電変換効率の低下となる。

製膜方向から見た際に、金属回路表面に影になる部分(例えば、回路壁面の潜

り込みなど)がある場合には、遮蔽層により被覆されない部分が生じる可能性がある。これが回路腐食、電解液への逆電子移動などを引き起こすために、セル特性を著しく損ねることがある。特に、遮蔽層として一般的なFTO、ITO、TiO<sub>2</sub>といった膜の形成法として、スパッタ法、スプレー熱分解(SPD)法が好適に用いられるが、このような手法では、影部への均一製膜は極めて困難である。例えば、アディティブめっき法により回路形成を行う場合、めっきレジストの特性によって回路壁面形状がテーバ状になるものがある。レジストパターン底部に裾引きがあれば回路形成後には潜り込み状の影部になる。このように、金属回路表面に緻密な遮蔽層薄膜を形成することは困難である。

光透過率を極力損なわないような開口率を維持し、且つ、十分な導電性を与えようとする場合、金属配線層はある程度の高さを有している必要がある。従って、金属配線層を形成すると、基板表面は多数の凹凸を有することになる。このため、例えば、色素太陽電池用の半導体多孔膜形成において膜厚均一性を損なう、凹凸部で膜の亀裂・剥離などの原因となり易いといった問題も生じる。

例えば、導電粒子とガラスフリットバインダとを主成分とするペーストを印刷し、500℃程度で焼結した回路の場合、導電粒子同士の融着を妨げず、高い導電性を得ようとするには、ガラスフリットの配合量を少なくするため、一般に塗膜表面、内部にボイドやピンホールなど急激な凹凸や影が生じ、遮蔽層形成が極めて困難となる。逆に、このような塗膜表面の欠陥を抑制するために、バインダとなるガラスフリットの配合量を増した場合、塗膜導電率が著しく低下し、回路本来の機能を発揮できなくなる傾向にある。

図27に示すように、符号71で示されるガラス板の一面にインジウムドープ酸化スズ(ITO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)等の厚さ1μm程度の透明導電膜72が形成されて、導電性ガラス73を構成している。この導電性ガラス73の透明導電膜72の上に、酸化チタン、酸化ニオブ等の酸化物半導体の微粒子からなる光増感色素が担持された酸化物半導体多孔質膜74が、形成される。75は対極となる導電性ガラスであり酸化物半導体多孔質膜74との間には、ヨウ素/ヨウ素イオンなどのレドックス対を含む非水溶液からなる電解液が満たされ、電解質層76が形成される。電解質層76に代えて、ヨウ化銅、チオシア

ン化銅などの固体のp型半導体からなるホール輸送層を設けるものもある。この色素増感太陽電池では、太陽光などの光が導電性ガラス73側から入射すると、透明導電膜72と対極75の間に、起電力を生じる。

ところで実際の色素増感太陽電池にあつては、透明導電膜上に回路電極が形成されその上に酸化物半導体多孔質膜が設けられて、ヨウ素等を含む電解液を充填するので、酸化物半導体多孔質膜を介して回路電極は電解液と接触することになる。回路電極から電解液に電子が逆流する漏れ電流が流れることがある。これは、回路電極と電解液との間のエネルギーレベルを比較すると、電解液のエネルギーレベルが低いために起こる。そこで、回路電極と電解液の界面に半導体材料や絶縁体材料からなるバリヤー層を形成して漏れ電流を阻止することが行われている。しかしバリヤー層は、種々の薄膜形成法によって行われるので、ピンホールの問題が新たに生じてきた。そこでこのピンホール問題を解決する方法が検討されているが、その場合にコストが大幅に上昇するような高価な製法とならないようにすることが、実用的には重要である（特公平8-15097号公報参照）。

#### 発明の開示

本発明の電極基板は、基材上に、金属配線層と透明導電層を有し、金属配線層と透明導電層とが電気的に接続されている電極基板である。少なくとも金属配線層の表面が、絶縁層により絶縁被覆されている。

このような電極基板によれば、金属配線層が電解質溶液などから確実に遮蔽され、その腐食や漏れ電流を効果的に抑制できる。従って、導電性に優れる電極基板となる。

絶縁層は、ガラス成分を含む材料から形成することが好ましく、特に、ガラスフリットを含むペーストの印刷により形成することが好ましい。これにより、金属配線層を確実に絶縁遮蔽する絶縁層を容易に形成できる。

金属配線層は、印刷法により形成することが好ましい。これにより、所望のパターンを有する金属配線層を容易に形成できる。

本発明の一態様の光電変換素子または色素増感太陽電池は、上述の電極基板を有する。これにより、電極基板の金属配線層の腐食や漏れ電流などによる出力の

低下を抑制し、光電変換効率が高められる。

本発明の他の態様の電極基板は、透明基板上に金属配線層と透明導電層とを有し、金属配線層が少なくとも内層と外層との2層から構成されている。

上記外層は印刷法により形成されることが好ましい。上記内層の体積抵抗率が、外層の体積抵抗率に比べて小さいことが好ましい。上記外層が少なくとも導電粒子とバインダ材とを含有するペースト組成物で形成され、ペースト組成物のバインダ材配合比が、金属配線層中の他の層を形成する組成物中のバインダ材配合比に比べて大きいことが好ましい。

上記金属配線層を形成する組成物が銀、又はニッケルを含有することが好ましい。上記金属配線層及び／又は透明導電層からなる導電層の表面に、遮蔽層を有していてもよい。

本発明の他の態様の光電変換素子または色素増感太陽電池は、上述の電極基板を有する。

本発明の他の態様の電極基板は、透明基板上に金属配線層と透明導電層とを有する。金属配線層が透明基板に溝加工された配線パターンに沿って形成され、金属配線層の少なくとも一部が、透明基板表面以下の高さに達している。

少なくとも金属配線層の表面は、遮蔽層により被覆されていることが好ましい。上記遮蔽層が、ガラス成分、金属酸化物成分、または電気化学的に不活性な樹脂成分のうち少なくとも1種を含有することが好ましい。

本発明の光電変換素子または色素増感太陽電池は、上記電極基板を有する。

本発明の他の態様の導電性ガラス基板は、透明導電膜が施されたガラス板と、このガラス板上に設けられ、不動態金属と触媒作用を有するかあるいは置換型の金属または前記金属を有する材料からなる導電性回路層と、前記導電性回路層上に形成された絶縁性の回路保護層とを有する。前記回路保護層に発生するピンホール部に不動態金属が形成されている。

前記導電性回路層の開口率は75%以上が好ましく、90～99%であってもよい。これは、いずれの実施形態にも共通である。

前記導電性回路層は、金、銀、白金、パラジウム、銅、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種を含む導電性ペーストによって形成されていてもよ



い。

前記絶縁性の回路保護層は、絶縁性のペースト材料から形成されていてもよい。

前記不動態金属は、無電解金属メッキ処理によって形成されていてもよい。前記無電解金属メッキ処理は、無電解ニッケルメッキ、無電解コバルトメッキあるいは無電解スズメッキでもよい。

本発明の他の態様の色素増感太陽電池は、上記導電性ガラス基板を備える。

本発明の一態様の導電性ガラス基板の製造方法は、ガラス板表面に透明導電膜層を形成し、その上に触媒作用を有するかあるいは置換型の金属又は前記金属を含む材料を用いメッキあるいはスクリーン印刷によって導電性回路層を形成し、さらにその上に絶縁性のペーストによって回路保護層を形成し、ついでニッケル、コバルトあるいはスズ金属の無電解メッキ処理によって不動態金属を形成する。

本発明の他の態様の電極基板は、基材と、この基材上に設けられた金属配線層と、この金属配線層に電気的に接続された透明導電層とを有する。前記金属配線層は、耐熱セラミックスを主成分とする絶縁層により絶縁被覆されている。

前記耐熱セラミックスとしては、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカの少なくとも1つを含むものを用いることができる。

前記絶縁層としては、例えば、ケイ酸塩、リン酸塩、コロイダルシリカ、アルキルシリケート、金属アルコキシドの少なくとも1つを結合材として含むものを用いることができる。前記絶縁層は、印刷法により形成することが好ましい。前記金属配線層は、印刷法により形成することが好ましい。

前記金属配線層の少なくとも一部は、基材表面に形成された凹部内に位置していることができる。

本発明の他の態様の光電変換素子および色素増感太陽電池は、上述の電極基板を有する。

上記電極基板によれば、金属配線層の遮蔽を確実にし、金属配線層の腐食、金属配線層を構成する金属との接触による電解質の変質、漏れ電流などの問題が解決でき、高導電率な透明電極基板としての機能を高く発揮させることができる。このため、例えば100mm角級の大面積セルにおいて、未配線基板を有するセルと比較して、光電変換効率を増大できる。

## 図面の簡単な説明

図 1 A は本発明の光電変換素子の一実施形態を示す断面図である。  
図 1 B は電極基板の一例を示す断面図である。  
図 2 は、金属配線層の一例を示す平面図である。  
図 3 ～ 図 7 はそれぞれ、本発明の電極基板の他の実施形態を示す断面図である。  
図 8 ～ 図 11 は、本発明の電極基板のさらに他の実施形態を示す断面図である。  
図 12 A ～ 図 12 C は、本発明の電極基板のさらに他の実施形態を示す断面図である。  
図 12 D は、光電変換素子の他の実施形態を示す断面図である。  
図 13 は、本発明の導電性ガラス基板の一実施形態の断面図である。  
図 14 は、本発明の電極基板のさらに他の実施形態を示す断面図である。  
図 15 は、金属配線層の平面形状の一例を示す平面図である。  
図 16 ～ 図 24 は、本発明の電極基板の他の実施形態を示す断面図である。  
図 25 は、本発明の光電変換素子の他の実施形態を示す断面図である。  
図 26 A および図 26 B は、従来の光電変換素子の一例を示す断面図である。  
図 27 は、従来の色素増感太陽電池の断面図である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しつつ、本発明の好適な実施例について説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

図 1 A は、本発明の光電変換素子の一例を示す断面図であり、図 1 B は、この光電変換素子に用いられる電極基板 1 を示す断面図である。

この光電変換素子は、基材 10 側から太陽光などの光が入射すると、作用極 3 と対極 4 との間に起電力が生じ、これにより電力が得られる色素増感太陽電池である。

この実施形態の光電変換素子では、図 1 B に示すように、電極基板 1 が、基材 10 上に、透明導電層 11 と、この透明導電層 11 の上に形成された金属配線層

12と、この金属配線層12の表面のみを被覆する絶縁層14とを備える。絶縁層14により、金属配線層12の下面を除く全面が被覆されている。この実施形態では、金属配線層12同士の間透明導電層11の表面には、絶縁層14が形成されていない。

基材10の材料は、用途上、光透過性の高いものが好ましい。具体的には、ガラス、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)などの透明プラスチックシート、酸化チタン、アルミナなどのセラミックスの研磨板などを用いることができる。

透明導電層11は、基材10上に、金属配線層12の形成領域より広い領域に亘って形成されている。透明導電層11の材料は特に限定されるものではないが、例えば、スズ添加酸化インジウム(ITO)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)、フッ素添加酸化スズ(FTO)等の導電性金属酸化物が挙げられる。

透明導電層11を形成する方法としては、透明導電層11の材料に応じた適切な方法を用いればよい。例えば、スパッタ法、蒸着法、SPD法、CVD法などが挙げられる。光透過性と導電性を考慮して、透明導電層11は通常0.001μm~10μm程度の膜厚に形成される。ただし、この範囲に限定されることはない。

金属配線層12は、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどの金属により、図2に示す格子状、縞状、あるいは櫛型などのパターンをなす配線として形成されている。電極基板1の光透過性を著しく損ねないためには、金属配線層12の配線幅を1000μm以下にすることが好ましい。金属配線層12の各配線の厚さ(高さ)は、特に制限されないが、0.1~10μmとすることが好ましい。

金属配線層12を形成する方法としては、例えば、導電粒子となる金属粉とガラス微粒子などの結合剤を配合してペースト状にし、これをスクリーン印刷法、メタルマスク法、インクジェット法などの印刷法を用いて所定のパターンを形成するように塗膜し、加熱して焼成によって導電粒子を融着させる方法が挙げられる。焼成温度としては、例えば、基材10がガラスである場合には600℃以下、

より好ましくは $550^{\circ}\text{C}$ 以下とすることが好ましい。この他、スパッタ法、蒸着法、メッキ法などの形成方法を用いることもできる。

導電性の観点から、金属配線層12の体積抵抗率は、 $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。金属配線層12の表面は滑らかであることが好ましいが、多少の起伏や凹凸等の存在は差し支えない。

絶縁層14は、樹脂、セラミックス、ガラス等の絶縁材料を1種類または複数種類用い、1層または複数層として、金属配線層12が形成された領域の上に重ねて成膜されている。絶縁層14が形成される領域は、光の入射や透明導電層11への電荷移動をさほど阻害しない程度であれば、金属配線層12のパターンの周辺に、はみ出してもよい。

絶縁層14の形成方法は、必ずしも限定されない。例えば、ガラスフリットに適宜の増粘剤、結合剤、分散剤、溶剤などを配合してなるガラスペーストを用いて、スクリーン印刷法、メタルマスク法、インクジェット法などの印刷法により、金属配線層12のパターンに重なるように塗膜し、加熱して焼成してもよい。この方法は、パターン形成の容易性、コスト面などの観点から好適である。焼成温度としては、 $600^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $550^{\circ}\text{C}$ 以下とすることが好ましい。

このような温度で焼成可能なガラスとしては、非晶質もしくは結晶性ガラス系として、酸化鉛系、ホウ酸鉛系、ホウ酸鉛ビスマス系といった市販の含鉛系ハンダガラスのほか、非鉛系ハンダガラス等を用いることができる。絶縁層14の層数は1層としても複数層としてもよく、複数層とする場合は、1種類のガラスペーストを2回以上成膜してもよいし、または、熔融温度が異なる2種類以上のガラスペーストを用いてもよい。

電極基板1の表面上には、増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜2が形成されており、電極基板1と酸化物半導体多孔膜2とにより、光電変換素子の作用極3が構成される。

酸化物半導体多孔膜2は、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )などの1種または2種以上を複合させた平均粒径 $1\sim 1000\text{nm}$ の酸化物半導体微粒子からなり、例えば厚さが $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 程度の多孔質の薄膜である。ただしこの

範囲に限定されない。

酸化物半導体多孔膜 2 を形成するためには、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルーゲル法により調整できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布する方法、コロイド溶液中に電極基板 1 を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板 1 上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用できる。

酸化物半導体多孔膜 2 に担持される増感色素は、特に制限されない。例えば、ビピリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などから、用途や酸化物半導体多孔膜の材料に応じて適宜選択して用いることができる。

電解質層 5 を形成するための電解液としては、酸化還元対を含む有機溶媒や室温溶融塩などを用いることができる。有機溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが例示される。室温溶融塩としては、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはピストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオンなどからなる塩類が例示される。

電解液に含有される酸化還元対は、特に限定されない。例えば、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどのペアであってもよい。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独または複合して用いることができる。

この電解液には、必要に応じて *tert*-ブチルピリジンなどの添加物を添加できる。適当なゲル化剤によりゲル化させて流動性を抑制したものを用いてもよい。

電解質層 5 に代えて、p 型半導体などからなる固体の電荷移送層 6 を用いることもできる。p 型半導体としては、例えば、ヨウ化銅、チオシアン化銅などの一価銅化合物を好適に用いることができる。電荷移送層 6 の形成方法は特に制限されず、公知の方法を適用できるが、例えば、キャスト法、スパッタ法、蒸着法などが例示される。この電荷移送層 6 には、層形成の必要に応じて添加物を含んでいてもよい。

対極 4 としては、例えば、ガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、ITO や FTO 等の導電性酸化物半導体からなる薄膜を形成したもの、あるいは、基板上に、金、白金、炭素系材料などの導電性材料を蒸着、塗布などすることにより電極を形成したものを用いることができる。ITO や FTO 等の導電性酸化物半導体の薄膜上に白金、カーボンなどの層を形成したものとしてもよい。

このような対極 4 を作製する方法としては、例えば、塩化白金酸の塗布後に熱処理することにより、白金層を形成する方法が挙げられる。または、蒸着法やスパッタ法によって電極を基板上に形成してもよい。

電解質層 5 に代えて電荷移送層 6 を用いた場合は、電荷移送層 6 上に、対極 4 の電極となる導電性材料を直接スパッタや塗布などの方法により層形成する方法を用いることもできる。

この実施形態の電極基板によれば、透明導電層 11 と金属配線層 12 とが接触し、電氣的に接続されているので、酸化物半導体多孔膜 2 からの電子を、透明導電層 11 により集電し、さらに、金属配線層 12 を介して集電効率を高めることができる。金属配線層 12 が電解質層 5 の溶液などから確実に遮蔽され、その腐食や漏れ電流を効果的に抑制できる。従って、導電特性に優れる電極基板 1 とできるので、この実施形態の電極基板を用いて、光電変換素子の作用極を構成することにより、金属配線層 12 と電解質層 5 との接触を防止し、腐食や、漏れ電流による出力の低下を抑制し、光電変換効率の高い光電変換素子を製造できる。

図 3 は、本発明の電極基板の第 2 の実施形態を示す概略断面図である。この例の電極基板 1 では、金属配線層 12 が基材 10 の上に設けられており、透明導電層 11 は、金属配線層 12 の上を跨り、金属配線層 12 が形成されている領域より広い領域に亘って、形成されている。絶縁層 14 は、透明導電層 11 の上に、

金属配線層 12 のパターンに重ね合わされて、金属配線層 12 の上面と側面を被覆するように形成されている。つまり、絶縁層 14 は、透明導電層 11 を介して、金属配線層 12 の上に設けられている。

このような電極基板 1 によれば、上記第 1 の実施形態の電極基板 1 と同様に、絶縁層 14 により金属配線層 12 を絶縁遮蔽できるので、漏れ電流の発生を抑制し、導電特性に優れる電極基板 1 とできる。この電極基板 1 を用いても、光電変換効率の高い光電変換素子を製造できる。

本発明の電極基板の他の実施形態を示す。

図 4 に示す実施形態では、基材 10 上に透明導電層 11 が形成されており、この透明導電層 11 上に、格子状などのパターンとして、金属配線層 12 が形成されている。透明導電層 11 の上に、酸化物半導体の薄膜からなる遮蔽層 13 が設けられ、金属配線層 12 の上に絶縁層 14 が形成されている。

図 5 の実施形態では、基材 10 上に、格子状などのパターンとして、金属配線層 12 が形成されており、この金属配線層 12 の上に、金属配線層 12 が形成された領域より広い領域に亘って、透明導電層 11 が形成されている。透明導電層 11 の上に、酸化物半導体の薄膜からなる遮蔽層 13 が設けられている。さらに、絶縁層 14 が、遮蔽層 13 の上に、金属配線層 12 のパターンに重ね合わされて、金属配線層 12 の上面と側面を被覆するように形成されている。

金属配線層 12 と比較すれば問題は小さいが、透明導電層 11 からの逆電子移動も指摘されていることから、図 4 や図 5 に示すように、透明導電層 11 の上に遮蔽層 13 を設けることにより、より高い遮蔽効果を得ることができる。

遮蔽層 13 の材料としては、酸化還元種を含む電解液との電子移動反応速度が低く、かつ光透過性や、光電子の移動能が高い化合物が選択され、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化スズ、フッ素添加酸化スズ (FTO)、スズ添加酸化インジウム (ITO) などが例示される。

遮蔽層 13 は、透明導電層 11 への電子移動を妨げない程度に薄く形成されていることが必要であり、10～3000 nm 程度の厚さとすることが好ましい。遮蔽層 13 の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、SPD 法、スピンコート法、ディッピング法、ドクターブレード法などが挙げられる。しかし、これらの

方法では、遮蔽層 1 3 の緻密さや、基材 1 0 の表面形状への適応性が必ずしも十分とは言えず、金属配線層 1 2 の遮蔽性能を十分に得ることが難しい。このため、遮蔽層 1 3 を形成した場合にも、金属配線層 1 2 の上に、直接、あるいは、透明導電層 1 1 や遮蔽層 1 3 等を介して、絶縁層 1 4 を形成することが必要であり、これにより、金属配線層 1 2 の絶縁遮蔽を十分に行える。

遮蔽層 1 3 を形成する方法としては、特に限定はなく、例えば、目的化合物である酸化物半導体またはその前駆体をスパッタ法、蒸着法、CVD法などの乾式法（気相法）により製膜する方法が挙げられる。例えば金属などの前駆体を製膜した場合には、加熱処理または化学処理などにより酸化させることにより、遮蔽層 1 3 を得ることができる。

湿式法の場合、目的化合物またはその前駆体を含有する液をスピコート法、ディッピング法、ブレードコート法などの方法により塗布したのち、加熱処理や化学処理などにより目的の化合物に化学変化させることにより、遮蔽層 1 3 を得ることができる。前駆体としては、目的化合物の構成金属元素を有する塩類、錯体などが例示される。緻密な膜を得るためには、分散液より溶液がより好ましい。

遮蔽層 1 3 を形成する他の方法として、例えば、スプレー熱分解法（SPD）を用い、透明導電層 1 1 を有する基材 1 0 を加熱した状態で、この基材 1 0 に向けて遮蔽層 1 3 の前駆体となる物質を噴霧して熱分解させ、目的とする酸化物半導体に変化させることにより、遮蔽層 1 3 を形成する方法を用いることもできる。

このようにして、透明導電層 1 1 を遮蔽するための遮蔽層 1 3 を設けることにより、透明導電層 1 1 からの逆電子移動を抑制できるので、この実施形態の電極基板を用いることにより、光電変換効率の高い光電変換素子を作製できる。

遮蔽層 1 3 には、特性上の必要に応じて、例えば絶縁層 1 4 とは異なる目的での保護層としての効果を持たせることができる。

例えば、図 6 の実施形態では、遮蔽層 1 3 が、透明導電層 1 1 の上のみならず、金属配線層 1 2 や絶縁層 1 4 の上まで形成されている。これにより、遮蔽層 1 3 を金属配線層 1 2 や絶縁層 1 4 の保護層としても用いることができる。

図 7 の実施形態の電極基板 1 では、第 1 の透明導電層 1 1 a の上に、格子状、縞状、櫛型など、配線状のパターンとして金属配線層 1 2 が形成されており、こ



の金属配線層 1 2 の上に、金属配線層 1 2 を被覆するための絶縁層 1 4 が設けられている。さらに、金属配線層 1 2 や絶縁層 1 4 の上に、第 2 の透明導電層 1 1 b が形成されている。つまり、金属配線層 1 2 や絶縁層 1 4 が、第 1 の透明導電層 1 1 a と第 2 の透明導電層 1 1 b の間に挟まれている。第 1 および第 2 の透明導電層 1 1 a、1 1 b は、上述の透明導電層 1 1 と同様のものであり、ITO、FTO 等の導電性金属酸化物からなる薄膜である。

このような電極基板 1 によれば、絶縁層 1 4 により、金属配線層 1 2 の絶縁遮蔽を行うとともに、第 2 の透明導電層 1 1 b により、金属配線層 1 2 や絶縁層 1 4 を保護できる。第 1 の透明導電層 1 1 a に併せて第 2 の透明導電層 1 1 b を有することにより、集電効率の向上が期待できる。

この実施形態の電極基板は、光化学電池や光センサーなど、太陽電池以外の光電変換素子にも応用できる。この場合にも、電極基板 1 の金属配線層 1 2 が絶縁層 1 4 により被覆され、金属配線層 1 2 への電解質溶液等の接触が防止されているので、腐食や短絡などの不都合が抑制され、品質の劣化や、光電変換特性、光応答性などの低下を抑制できる。

上記の実施形態に対応する実施例を説明する。

#### <実施例 A 1>

##### 〔電極基板の作製〕

透明導電層 1 1 (1 1 a) および基材 1 0 として、1 0 0 mm×1 0 0 mm の FTO 膜付きガラス基板を用い、この表面に、印刷用銀ペースト（焼結後の体積抵抗率が  $3 \times 10^{-6} \Omega$  のもの）を格子状にスクリーン印刷した。1 0 分間のレベリング後、1 3 5℃、2 0 分間熱風循環炉で乾燥し、5 5 0℃、1 5 分間かけて焼成して、銀回路からなる金属配線層 1 2 を形成した。金属配線層 1 2 の回路幅は 1 5 0  $\mu$ m、膜厚は 5  $\mu$ m であった。

CCD カメラを用いて位置合わせを行いながら、スクリーン印刷により、金属配線層 1 2 と重ね合わせてガラスペーストを印刷し、1 0 分間のレベリング後、1 3 5℃、2 0 分間熱風循環炉で乾燥し、5 5 0℃、1 5 分間かけて焼成して、絶縁層 1 4 を形成した。得られた絶縁層 1 4 の幅は 2 5 0  $\mu$ m、ガラス基板の表面からの膜厚は 1 0  $\mu$ m であった。このため、金属配線層 1 2 上には、約 5  $\mu$ m

の厚さで絶縁層 1 4 が形成されたことになる。

この絶縁層 1 4 の表面を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、ガラスフリット粒は熔融して互いに融着しており、絶縁層 1 4 の表面は緻密であって、顕著なピンホールなどの欠陥がないことが分かった。

さらに、SPD法により、金属配線層 1 2 や絶縁層 1 4 の上を跨るようにして、保護層、遮蔽層 1 3 を兼ねた第 2 の透明導電層 1 1 b となる FTO 膜を形成し、図 6 (および図 7) に示す構成の電極基板 1 を作製した。

#### 〔光電変換素子の作製〕

得られた電極基板 1 の上に、酸化チタン (平均粒径 25 nm) の分散水溶液を塗布し、乾燥後、450℃にて 1 時間加熱処理することにより、厚さ 10 μm の酸化物半導体多孔膜 2 を形成した。さらに、ルテニウムピリジン錯体 (N3 色素) のエタノール溶液中に 8 時間浸漬して色素担持させ、作用極 3 を作製した。

対極 4 として、白金スパッタ FTO ガラス電極基板を用い、この対極 4 と作用極 3 とを、50 μm 厚の熱可塑性ポリオレフィン樹脂シートをスペーサーとして介在させた状態で対向させ、樹脂シートの熱溶融により、両電極 3、4 を固定した。この際、電解質の注液口とするため、対極 4 側の一部を空けておいた。この注液口から、0.5 M のヨウ化物塩と 0.05 M のヨウ素とを主成分に含むメトキシアセトニトリル溶液を注入して電解質層 5 を形成したのち、周辺部と注液口とをエポキシ系封止樹脂により本封止し、集電部に銀ペーストを塗布して試験セルとなる光電変換素子を作製した。

この試験セルの光電変換特性を、エアマス (AM) が 1.5 の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は 3.0 % であった。

#### ＜実施例 A 2＞

##### 〔電極基板の作製〕

基材 1 0 として、100 mm × 100 mm の耐熱ガラス基板を用い、この表面に、実施例 A 1 と同様の手順により、印刷用銀ペーストを用いて、回路幅 50 μm、膜厚 5 μm の金属配線層 1 2 を形成したのち、この金属配線層 1 2 の上に SPD 法により透明導電層 1 1 となる FTO 膜を形成した。さらに、実施例 A 1 と同様の手法を用いて、ガラスペーストの印刷により、金属配線層 1 2 のパターン

に合わせて絶縁層 14 を形成して、図 3 に示す構成の電極基板 1 を作製した。

〔光電変換素子の作製〕

この電極基板 1 を用いて、実施例 A 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、エアマス (AM) が 1.5 の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は 2.5 % であった。

＜実施例 A 3＞

〔電極基板の作製〕

透明導電層 11 および基材 10 として、100 mm×100 mm の FTO 膜付きガラス基板を用い、この表面に、アディティブめっき法により、回路幅 50  $\mu$ m、膜厚 5  $\mu$ m の金回路からなる金属配線層 12 を形成した。この金属配線層 12 上に実施例 A 1 と同様の手法を用いて、ガラスペーストの印刷により、金属配線層 12 のパターンに合わせて絶縁層 14 を形成して、図 1 B に示す構成の電極基板 1 を作製した。

〔光電変換素子の作製〕

この電極基板 1 を用いて、実施例 A 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、エアマス (AM) が 1.5 の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は 3.3 % であった。

＜比較例 A 1＞

〔電極基板の作製〕

基材 10 として、100 mm×100 mm の耐熱ガラス基板を用い、この表面に、実施例 A 1 と同様の手順により、印刷用銀ペーストを用いて回路幅 100  $\mu$ m、膜厚 5  $\mu$ m の金属配線層 12 を形成したのち、この金属配線層 12 上に実施例 A 2 と同様の手順により、透明導電層 11 および遮蔽層 13 となる FTO 膜を形成して、電極基板 1 を作製した。

〔光電変換素子の作製〕

この電極基板 1 を用いて、実施例 A 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルに注液された電解質を観察したところ、注液直後には茶褐色を呈していたものが、数分後には、ほぼ透明に変わっていた。これは、電解質中の  $\text{I}_3^-$  イオンが、銀回路の遮蔽が不十分であるため、露出され

ている銀と反応してI<sup>-</sup>に還元されたものと考えられる。この試験セルの光電変換特性を、エアマス（AM）が1.5の擬似太陽光により評価したところ、光電変換効率は0.24%であった。

このことから、絶縁層14を設けない場合、銀回路の遮蔽が不十分であり、光電変換素子の光電変換効率が低下しやすいことが分かる。

#### <比較例A2>

##### 〔電極基板の作製〕

透明導電層11および基材10として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用い、この表面に、アディティブめっき法により、回路幅50μm、膜厚5μmの金回路からなる金属配線層12を形成した。この金属配線層12上に、実施例A2と同様の手法を用いて、透明導電層11および遮蔽層13となる厚さ300nmのFTO膜を形成して、電極基板1を作製した。

このようにして形成された電極基板1の表面をSEM、EDXにより観察したところ、金属配線層12の底部でめっきレジストの裾引きに起因すると思われる潜り込みがあり、この潜り込みの影部分にはFTOの被覆が形成されていなかった。

##### 〔光電変換素子の作製〕

この電極基板1を用いて、実施例A1と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、エアマス（AM）が1.5の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は0.30%であった。このことから、導電層の遮蔽のため、絶縁層14を設けず、遮蔽層13のみを設けた場合、金属配線層12が露出されやすくなり、金属配線層12が露出された場合、光電変換素子の光電変換効率が著しく低下することがあり、問題であることが分かる。

#### <比較例A3>

##### 〔電極基板の作製〕

透明導電層11および基材10として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用い、この表面に金属配線層12を設けることなく、FTO膜付きガラス基板そのものを電極基板1として用いて、実施例A1と同様の手順によ

り、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、エアマス（AM）が 1.5 の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は 0.11% であった。このことから、金属配線層 12 を設けない場合、電極基板 1 の抵抗が大きいために光電変換素子の光電変換効率が低くなっていることが分かる。

本発明の他の実施形態の電極基板は、透明基板上に金属配線層と透明導電層とを有し、金属配線層が少なくとも内層と外層との 2 層から構成されている。具体的には、図 8 に示すように、透明基板 22 一面に形成された透明導電層 23 上に、金属配線層 24 が配置された構造でもよい。あるいは、図 9 に示すように、金属配線層 24 が配置された透明基板 22 上に、透明導電層 23 が形成された構造でもよい。図 9 中、図 8 と同一の符号は、図 8 の構成と同様の構成を意味する。

透明基板 22 の材料としては、前述した基材 10 と同様でよい。光透過性の高いものが好ましい。

透明導電層 23 を形成する材料としては、前述した透明導電層 11 と同様でよい。できるだけ光透過率が高いものを材料の組み合わせや用途に応じて適宜選定することが好ましい。

透明導電層 23 を透明基板 22 上に形成する方法としては、例えばスパッタ法、蒸着法などの公知の方法から、透明導電層 23 を形成する材料などに応じて、適切な方法を用いればよい。

金属配線層 24 の内層 24a を形成する材料としては、特に制限はないが、例えば金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどを用いることができる。これらの中でも、汎用の印刷ペーストとして比較的安価で、容易に入手できることから、銀、又はニッケルを好適に用いることができる。

導電率などの特性を損ねない範囲で、バインダ材や適当な添加剤を加えることができる。

内層 24a を形成する方法としては、特に制限はなく、印刷法、スパッタ法、蒸着法、メッキ法などが挙げられ、これらの中でも特に印刷法が望ましい。

このように形成される内層 24a は、その体積抵抗率が外層 24b の体積抵抗率に比べて小さいことが好ましい。本実施形態において、内層 24a の塗膜表面

は滑らかであるほうが好ましいが、この層は電極基板 2 1 の抵抗を下げる金属配線層 2 4 としての本来の目的に従って形成されるため、高い導電率を有することが優先される。一方、後段で説明する外層 2 4 b は、導電層ではあるが、その主目的は配線表面を滑らかにし、遮蔽層 2 5 の形成を容易にするため、内層 2 4 a と比較して体積抵抗率が大きくても構わない。

内層 2 4 a の体積抵抗率としては、少なくとも  $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが望ましい。この条件であれば、塗膜表面に多少のピンホールや亀裂が生じたとしても、外層 2 4 b により補正できるので問題にならない。金属配線層 2 4 中に、この層を有していれば、何らかの目的で、内層 2 4 a 内外に外層 2 4 b とは異なる別層を形成しても構わない。

金属配線層 2 4 の外層 2 4 b は、少なくとも導電粒子とバインダ材とを含有するペースト組成物で形成されていることが望ましい。導電粒子としては、特に制限されるものではなく、例えば銀、ニッケル、金、白金などが挙げられる。これらの中でも、汎用の印刷ペーストとして比較的安価で、容易に入手できることから、銀、又はニッケルを好適に用いることができる。

バインダ材としては、特に制限はないが、例えば色素増感太陽電池の電極基板 2 1 として用いる場合には、製造工程中に  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  程度の熱処理を含むことから、ペースト組成物は焼成型のものが選定され、例えばガラスフリットなどが望ましい。バインダ材となるガラスフリットは、上記焼成温度以下で熔融可能であるものならば、特に限定されるものではない。

外層 2 4 b を形成するペースト組成物中のバインダ材の配合比は、金属配線層 2 4 中の他の層を形成する組成物中のバインダ材配合比に比べて大きいことが好ましい。このようにバインダ材の配合比を調整することによって、外層 2 4 b 塗膜表面にピンホールや亀裂などを含まず、上面から見た際に影になるような著しい凹凸の発生を抑制して、遮蔽層 2 5 の形成を容易にできる。

外層 2 4 b を形成するペースト組成物中のバインダ材の配合比は、導電粒子に対して質量比で 10 % 以上が好ましく、より好ましくは 20 % 以上である。ただし、バインダ材の配合比の増大に伴い、膜（外層 2 4 b）の導電率が顕著に低下するため、表面状態が上記要求を満たす範囲でバインダ材の配合比は少ないほう

が好適であり、90%以下であることが好ましく、更に好ましくは70%以下である。

外層24bを形成する方法としては、印刷法が好ましい。印刷法であれば、特に制限はなく、例えばスクリーン印刷法、インクジェット法、メタルマスク方式等が挙げられる。

このように、外層24bを印刷法により形成することによって、表面粗さ（ラフネス）が小さく、亀裂やピンホールが生じないため、金属配線層24の表面を滑らかにし、遮蔽層25の形成を容易にできる。

更に、印刷法によれば、製造コストを低減でき、製造効率を向上させることができる。

本明細書における外層24bとは、前述の目的で印刷法により形成される印刷層を意味し、必ずしも金属配線層24において最表面に配置されることはなく、必要に応じて、更なる外側に何らかの目的で別層を形成してもよい。

内層24aと外層24bとの塗膜の厚さを比較した場合、外層24b厚さは、内層24aの厚さの100%を上回らないことが望ましい。外層24b厚さが、内層24a厚さの100%を上回ると、回路の体積当たりの導電率が低くなるために、回路厚さが厚くなり過ぎる、又は導電率が不足するなどの不都合を生じ易い。

内層24a、外層24bいずれに関しても、例えば導電粒子の融着などを目的とした焼成工程を要する場合、ガラス基材等への適用を考えれば、600℃（好適には550℃）以下での焼成温度にて、必要な特性を得られることが好ましい。

本実施形態において、金属配線層24及び／又は透明導電層23からなる導電層の表面に遮蔽層25を有することが好ましい。

遮蔽層25を形成する材料としては、太陽電池とした際に接触する酸化還元対含有電解液との電子移動反応速度の遅く、光透過性に優れ、且つ、発生した光電子の移動を妨げないといった特性を有するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化スズ、フッ素添加酸化スズ（FTO）、スズ添加酸化インジウム（ITO）などを挙げることができる。

遮蔽層 2 5 を形成する方法としては特に制限はなく、例えば、目的の化合物、あるいは、その前駆体をスパッタ法、蒸着法、CVD法などの乾式法（気相法）により製膜する方法が挙げられる。金属などの前駆体を製膜した場合には、加熱処理または化学処理などにより酸化させることにより遮蔽層 2 5 を形成できる。

湿式法の場合、目的の化合物またはその前駆体を溶解、分散させた溶液をスピコート法、ディッピング法、ブレードコート法などの方法により塗布した後、加熱処理や化学処理などにより目的の化合物に化学変化させることにより、遮蔽層 2 5 を形成できる。前駆体としては、目的化合物の構成金属元素を有する塩類、錯体などが例示される。緻密な膜（遮蔽層 2 5）を得るという目的から、分散状態より溶解状態であることが好ましい。

スプレー熱分解法（SPD）などの場合、透明導電層 2 3 を有する透明基板 2 2 を加熱した状態で、これに向けて遮蔽層 2 5 の前駆体となる物質を噴霧し、熱分解させることにより、目的とする酸化物半導体に変化させて、遮蔽層 2 5 を形成できる。

遮蔽層 2 5 の厚さとしては、特に制限はないが、効果を発揮できる範囲で薄いほうが好ましく、10～3000nm程度が好ましい。

本実施形態の電極基板 2 1 において、図 9 に示すように、金属配線層 2 4 を形成後、透明導電層 2 3 を基板上に形成した構造のものでは、透明導電層 2 3 が遮蔽層 2 5 を兼ねていても構わない。

以上説明したように、本実施形態の電極基板 2 1 は、金属配線層 2 4 の外層 2 4 b 表面に、ピンホールや亀裂などの影になる部分が生じないため、その表面を遮蔽層 2 5 によって緻密に被覆できる。

次に、上記電極基板 2 1 を用いた色素増感太陽電池について説明する。

本実施形態の色素増感太陽電池は、上述の電極基板 2 1 の上に、色素担持された酸化物半導体多孔膜を備える作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを具備し、作用極と対極との間に、酸化還元対を含む電解質層が設けられている。

半導体多孔膜の材料としては、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）など



が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。市販の微粒子や、ゾルーゲル法により得られるコロイド溶液などから得ることもできる。

半導体多孔膜の製造方法としては、例えば、コロイド溶液や分散液（必要に応じて添加剤を含む）をスクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピコート法、スプレー塗布など種々の塗布法を用いて塗布するほか、微粒子の泳動電着、発泡剤の併用、ポリマービーズなどと複合化（後に鑄型成分のみ除去）などを適用できる。

半導体多孔膜に担持される色素としては、ビピリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの合金金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素なども用いることができ、用途、使用半導体に適した励起挙動をとるものを特に限定されることなく選択できる。

電解質層を形成する電解液としては、酸化還元対を含む有機溶媒、室温熔融塩などを用いることができ、例えば、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトンなどの有機溶媒、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオン、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオンなどからなる室温熔融塩などを挙げることができる。

このような電解液に適当なゲル化剤を導入することにより、疑似固体化したものの、いわゆるゲル電解質を用いても構わない。

酸化還元対としては、特に制限されるものではなく、例えば、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどが挙げられ、例えば、前者の具体的としては、ヨウ化物塩（リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独で又は複合して用いることができる）とヨウ素との組み合わせが挙げられる。電解液には、更に、必要に応じて、tert-ブチルピリジンなど種々の添加物を添加できる。

電解液から形成される電解質層の代わりに、p型半導体などを電荷移送層として用いることも可能である。p型半導体としては、特に制限はないが、例えば、

ヨウ化銅、チオシアン化銅などの1価銅化合物を好適に用いることができる。機能上、製膜上の必要に応じて、各種の添加剤を含有できる。

電荷移送層の形成方法としては、特に制限はなく、例えば、キャストリング法、スパッタ法、蒸着法などの製膜方法が挙げられる。

対極としては、例えば、導電性又は非導電性の基板上に、各種炭素系材料や白金、金などを蒸着、スパッタなどの方法で形成できる。

固体系の電荷移送層を用いる場合は、その表面に、直接スパッタリングするか、塗布するなどの手法を用いてもよい。

本実施形態の色素増感太陽電池は、電極基板21を有するため、電解液による金属配線の腐食や、金属配線層24から電解液への逆電子移動が抑制され、光電変換素子の出力効果が一層向上する。

次に、上記実施形態の実施例を説明する。

#### <実施例B1>

100×100mmのFTO膜付きガラスの表面に、内層24aを形成する銀ペースト（銀粒子92／ガラスフリット8（質量比））を格子状にスクリーン印刷した。これを10分間のレベリング時間をおいて、135℃、20分間熱風循環炉で乾燥後、550℃、15分間焼成した。次いで、CCDカメラを用い、位置合わせをしながら外層24bを形成する銀ペースト（銀粒子55／ガラスフリット45（質量比））を重ね印刷し、10分間のレベリング時間をおいて、135℃、20分間熱風循環炉で乾燥後、550℃、15分間焼成して銀回路を形成した。回路巾250μm（外層24b）、150μm（内層24a）、膜厚8μm（外層3μm＋内層5μm）とした。

このようにして作製した配線付き基板表面に、スプレー熱分解法によりFTO層を300nm形成して遮蔽層25とし、電極基板(i)を得た。

電極基板(i)の銀回路の内層24a表面、外層24b表面をそれぞれSEMにて観察したところ、内層24a表面には、ガラスフリットが流れ込まなかった部分、約1～8μmの小孔が無数に観察されたのに対し、外層24b表面では、小孔がほとんど認められず、Ra0.4μmの比較的滑らかな膜面が得られた。

電極基板(i)に、平均粒径25nmの酸化チタン分散液を塗布、乾燥し、45

0℃で1時間加熱・焼結した。これをルテニウムピリジン錯体（N3色素）のエタノール溶液中に一晩浸漬して色素担持させた。これを50μm厚の熱可塑性ポリオレフィン樹脂シートを介して、白金スパッタFTO基板と対向して配置し、樹脂シートを熱溶融させて両極板を固定した。予め、白金スパッタ極側に電解液の注入口を開けておき、電極間に0.5Mのヨウ化物塩と、0.05Mのヨウ素とを主成分として含むメトキシアセトニトリル溶液を注液した。周辺部及び電解液注入口をエポキシ系封止樹脂を用いて本封止し、集電端子部に銀ペーストを塗布して配線型セル（i）とした。

AM1.5の疑似太陽光を用いて、光電変換特性を評価したところ、配線型セル（i）の変換効率は2.7%であった。

#### <実施例B2>

耐熱ガラス基板の上に、実施例B1と同様に銀回路を形成し、この基板表面にFTO膜を形成した。これを透明導電層23、兼遮蔽層25として電極基板（ii）を得た。

この電極基板（ii）を用いて、実施例B1と同様の要領で配線型セル（ii）を得た。AM1.5の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル（ii）の変換効率は2.5%であった。

#### <実施例B3>

100mm角のFTOガラス基板の上に、アディティブめっき法により金回路を形成した。金回路は、基板表面上に格子状に形成され、回路巾50μmとした。この上から、外層24bとして銀印刷回路を重ね印刷し、実施例B1と同様の要領で乾燥・焼結した。銀ペーストは、銀粒子55/ガラスフリット45（質量比）で含むものを用い、膜厚8μm（外層3μm+内層5μm）とした。この表面に、実施例B1と同様に300nmのFTO層を形成して遮蔽層25とし、電極基板（iii）を得た。

この電極基板（iii）を用い、実施例B1と同様の要領で配線型セル（iii）を得た。AM1.5の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル（iii）の変換効率は3.1%であった。

#### <比較例B1>

100mm角のFTOガラス基板の上に、銀ペースト（銀粒子92／ガラスフリット8（質量比））を回路巾250 $\mu$ m、膜厚8 $\mu$ mとなるように印刷し、実施例B1と同様の要領で乾燥・焼結した。この表面に、実施例B1と同様に300nmのFTO層を形成して遮蔽層25とし、電極基板（iv）を得た。

この電極基板（iv）を用い、実施例B1と同様の要領で配線型セル（iv）を得た。この配線型セル（iv）に注液した電解液に着目したところ、注液直後に茶褐色を呈していたものが、数分後にほぼ透明に変わっていた。これは、電解液中の $I_3^-$ が、遮蔽されずに露出している銀と反応して、 $I^-$ へと還元されたためだと思われる。

AM1.5の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル（iv）の変換効率は0.29%であった。

#### <比較例B2>

100mm角のFTOガラス基板の上に、銀ペースト（銀粒子55／ガラスフリット45（質量比））を回路巾250 $\mu$ m、膜厚8 $\mu$ mとなるように印刷し、実施例B1と同様の要領で乾燥・焼結した。この表面に、実施例B1と同様に300nmのFTO層を形成して遮蔽層25とし、電極基板（v）を得た。

この電極基板（v）を用い、実施例B1と同様の要領で配線型セル（v）を得た。AM1.5の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル（v）の変換効率は0.18%であった。

#### <比較例B3>

100mm角のFTOガラス基板の上に、アディティブめっき法により金回路を形成した。金回路は、基板表面上に格子状に形成され、回路巾50 $\mu$ m、膜厚5 $\mu$ mとした。この表面に、実施例B1と同様に300nmのFTO層を形成して遮蔽層25とし、電極基板（vi）を得た。この電極基板（vi）の断面をSEM、EDXを用いて確認したところ、回路（配線）底部でめっきレジストの裾引きに起因すると思われるもぐり込みがあり、影部分にはFTOが被覆されていなかった。

電極基板（vi）を用い、実施例B1と同様の要領で配線型セル（vi）を得た。AM1.5の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル（vi）

の変換効率は0.3%であった。

#### ＜比較例 B 4＞

100mm角のFTOガラス基板を用い、未配線のまま、実施例B1と同様の方法により、試験セル(vii)を得た。AM1.5の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、試験セル(vii)の変換効率は0.11%であった。

実施例B1～B3の配線型セルは、いずれも光電変換効率に優れるものであったのに対し、比較例B1の配線型セル(iv)は、金属配線層24が1層から構成されており、遮蔽層25による遮蔽が不十分であったため、電極基板の特性を引き出すことができず、変換効率が良くなかった。比較例B2の配線型セル(v)は、金属配線層24が1層から構成されており、その体積抵抗率が高いため、電極基板の抵抗を低減できず、高出力を得られないため、変換効率が良くなかった。比較例B3の配線型セル(vi)は、金属配線層24が1層から構成されており、遮蔽層25による遮蔽が不十分であったため、電極基板の特性を引き出すことができず、変換効率が良くなかった。

電極基板21は、金属配線層24の表面粗さ(ラフネス)を小さくし、ピンホールなどの無い緻密な遮蔽層25を形成できる基板表面を提供する。このような電極基板21を有する色素増感太陽電池によれば、電解液による金属配線の腐食や、金属配線層24から電解液への逆電子移動が抑制され、光電変換素子の出力効果が一層向上する。

図10は本発明の他の実施形態を示す概略断面図である。

透明基板32は、レーザーやエッチング等により溝加工された配線パターンを有する。溝加工により形成された凹形部は、透明基板32表面下に達している状態を意味し、レンズ状、凹状、V谷状など形状に制限はない。表面と呼ぶのは、基材面のうち半導体多孔膜等を形成し、対極と対向して配置される面をいう。

透明基板32としては、耐熱ガラスなどのガラスを使用することが一般的であるが、ガラス以外にも、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)などの透明プラスチックや、酸化チタン、アルミナといったセラミックスの研磨板などを挙げることができ、光透過性の高いものが好ましい。

金属配線層 3 3 は透明基板 3 2 に溝加工された配線パターンに沿って形成されており、金属配線層 3 3 の少なくとも一部が、透明基板 3 2 表面以下の高さに達している構造であれば特に制限はない。例えば、図 1 0 に示すように、金属配線層 3 3 の表面が透明基板 3 2 表面と同じ高さのもの、図 1 1 に示すように、金属配線層 3 3 の表面が透明基板 3 2 表面より高い位置に達しているもの、更には、金属配線層 3 3 が透明基板 3 2 表面下にて全て形成されているもの（図示略）でもよい。いずれの実施形態においても遮蔽層 3 5 形成方向から見た場合に、顕著な凹凸、陰になる潜り込みやボイドなどが極力無い滑らかな形状であることが望ましい。金属配線層 3 3 の表面と透明基板 3 2 の表面との段差について、より小さいほうが好ましい。

金属配線層 3 3 を形成する材料としては、特に制限はないが、例えば金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどを用いることができる。

金属配線層 3 3 を形成する方法としては、例えば、スクリーン印刷、メタルマスク、インクジェットといった印刷法をはじめ、めっき法、スパッタ法、蒸着法など特に制限されることなく、種々の手法を用いることができる。特に好適には、めっき法、印刷法の少なくともいずれかを含む手法が選ばれる。金属配線層 3 3 の表面の高さは、研磨により透明基板 3 2 の表面高さと揃えるなど調整できる。

金属配線層 3 3 と透明導電層 3 4 との位置関係は特に限定されるものではない。図 1 0 の実施形態では、金属配線層 3 3 が基板 3 2 の表面に形成された溝内に埋設されたうえで、基板 3 2 の全面に亘って透明導電層 3 4 が形成されている。この場合、金属配線層 3 3 の上面全面が透明導電層 3 4 の下面と導通する。

図 1 1 の実施形態では、基板 3 2 の全面に亘って透明導電層 3 4 が形成されたうえで、配線パターンをなすように溝が形成され、この溝内に金属配線層 3 3 が埋設されている。この場合、透明導電層 3 4 と金属配線層 3 3 との導通を確実にするために、金属配線層 3 3 の上端が透明導電層 3 4 より盛り上がり、隣接する透明導電層 3 4 の縁を一定幅に亘って覆っていることが好ましい。このオーバーハング部 3 3 A により導通を確実にすることが可能である。さらに基板 3 2 の全面に亘って遮蔽層 3 5 が形成されている。図 1 1 に示すように、遮蔽層 3 5 は金属配線層 3 3 の上で一段高くなっているもよし、全面に亘って平坦面であって

もよい。

図 1 2 A の実施形態では、基板 3 2 の表面に配線パターンをなす溝が形成された後、この溝内を含めて基板 3 2 の表面全面に透明導電層 3 4 が形成され、さらに溝内に金属配線層 3 3 が形成されている。この場合、透明導電層 3 4 と金属配線層 3 3 との導通を確実にするために、金属配線層 3 3 の上端が透明導電層 3 4 より盛り上がり、隣接する透明導電層 3 4 の縁を一定幅に亘って覆っていることが好ましい。このオーバーハング部 3 3 A により導通を確実にすることが可能である。さらに、金属配線層 3 3 および基板 3 2 の全面に亘って遮蔽層 3 5 が形成されている。図 1 2 に示すように、遮蔽層 3 5 は金属配線層 3 3 の上で一段高くなっているもよいし、全面に亘って平坦面であってもよい。

図 1 2 B の実施形態では、図 1 1 の実施形態の変形例であり、遮蔽層 3 5 が金属配線層 3 3 を覆う位置にのみ形成されていることを特徴とする。図 1 2 C に示すように、金属配線層 3 3 の上端面は、金属配線層 3 3 を形成する際の体積収縮により、凹面となってもよい。

図 1 2 D は、図 1 2 B の電極基板 3 1 を用いた色素増感太陽電池の一例の断面図である。図 1 A と同一構成には同一符号を付して説明を省略する。

透明導電層 3 4 を形成する材料としては、特に制限されないが、例えばスズ添加酸化インジウム (ITO)、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、フッ素添加酸化スズ (FTO) などを挙げることができ、できるだけ光透過率が高いものを材料の組み合わせや用途に応じて適宜選定することが好ましい。

透明導電層 3 4 を形成する方法としては、例えばスパッタ法、蒸着法、CVD または SPD などの公知の方法から、透明導電層 3 4 を形成する材料などに応じて、適切な方法を用いればよい。

この実施形態の電極基板 3 1 において、金属配線層 3 3 が配置された基板上に、透明導電層 3 4 を形成した場合、透明導電層 3 4 が遮蔽層 3 5 を兼ねていてもよい。

金属配線層 3 3 及び／又は透明導電層 3 4 からなる導電層表面には、遮蔽層 3 5 が形成されている。遮蔽層 3 5 としては、ガラス成分、金属酸化物成分、または電気化学的に不活性な樹脂成分のうち少なくとも 1 種を含有することが好まし

い。ガラス成分としては、酸化鉛系やホウ酸鉛系をはじめとする低融点の非晶性、又は結晶性ガラス成分、金属酸化物成分としては、酸化チタン、酸化亜鉛、フッ素添加酸化スズ（FTO）、スズ添加酸化インジウム（ITO）など、電気化学的に不活性な樹脂成分としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリウレタン系樹脂などを挙げることができ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることが可能である。

遮蔽層35の形成範囲が、金属配線層33表面及び透明導電層34が配置された透明部分を含むより広い範囲の場合には、光透過性、半導体多孔膜からの電子移動を著しく損ねることのない（つまり、セル特性を著しく低下させない）材質、厚みを選ぶ必要がある。金属酸化物成分（酸化物半導体）による遮蔽層35について更に詳しく述べれば、材質としては、色素増感太陽電池とした際に接触する、酸化還元種含有電解液との電子移動反応速度が遅く、光透過性に優れ、且つ発生した光電子の移動を妨げないといった特性が要求される。このような要求特性を満たしていれば、特に材料として限定されるものではないが、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化スズ、FTO、ITOなどを挙げることができる。

遮蔽層35の形成範囲としては、少なくとも金属配線層33表面を含む範囲であれば特に制限はなく、金属配線層33表面のみに限定してもよいし、金属配線層33表面及び透明導電層34が配置された透明部分を含むより広い範囲でも構わない。金属配線層33と比較すれば問題は小さいが、透明導電層34からの逆電子移動も指摘されているため、透明導電層34が配置された透明部分を含むより広い範囲に遮蔽層35を形成することによって、より厳密な遮蔽が可能である。

遮蔽層35を形成する方法としては特に制限はなく、例えば、目的の化合物、あるいは、その前駆体をスパッタ法、蒸着法、CVD法などの乾式法（気相法）により製膜する方法が挙げられる。金属などの前駆体を製膜した場合には、加熱処理または化学処理などにより酸化させることにより遮蔽層35を形成できる。

湿式法の場合、目的の化合物またはその前駆体を溶解、分散させた溶液をスピコート法、ディッピング法、ブレードコート法などの方法により塗布した後、加熱処理や化学処理などにより目的の化合物に化学変化させることにより、遮蔽



層 3 5 を形成できる。前駆体としては、目的化合物の構成金属元素を有する塩類、錯体などが例示される。緻密な膜（遮蔽層 3 5）を得るという目的から、分散状態より溶解状態であることが好ましい。

スプレー熱分解法（SPD）などの場合、透明導電層 3 4 を有する透明基板 3 2 を加熱した状態で、これに向けて遮蔽層 3 5 の前駆体となる物質を噴霧し、熱分解させることにより、目的とする酸化物半導体に変化させて、遮蔽層 3 5 を形成できる。

この実施形態によれば、金属配線層 3 3 の逆テーパ構造、底部潜り込み等、製膜時の影となる部分の遮蔽不良を抑え、これに起因するセル特性低下を抑制できる。電極基板 3 1 表面の凹凸構造に関して、段差を大きくせずに回路厚を上げられるため、電極基板 3 1 の開口率（非配線部割合）を大きくし、且つ、低抵抗化を図ることができる。

次に、上記電極基板 3 1 を用いた色素増感太陽電池について説明する。

本実施形態の色素増感太陽電池は、上述の電極基板 3 1 の上に、色素担持された酸化物半導体多孔膜を備える作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを具備し、作用極と対極との間に、酸化還元対を含む電解質層が設けられている。

半導体多孔膜の材料は前述の実施形態と同様でよい。半導体多孔膜の製造方法としては、例えば、コロイド溶液や分散液（必要に応じて添加剤を含む）をスクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピンコート法、スプレー塗布など種々の塗布法を用いて塗布するほか、微粒子の泳動電着、発泡剤の併用、ポリマービーズなどと複合化（後に鑄型成分のみ除去）などを適用できる。

半導体多孔膜に担持される色素、電解質層を形成する電解液は、先の実施形態と同様でよい。電解液に適当なゲル化剤を導入することにより、疑似固体化したもの、いわゆるゲル電解質を用いても構わない。酸化還元対も先の実施形態と同様でよい。

電解液から形成される電解質層の代わりに、p 型半導体などを電荷移送層として用いることも可能である。p 型半導体としては、特に制限はないが、例えば、

ヨウ化銅、チオシアン化銅などの1価銅化合物を好適に用いることができる。機能上、製膜上の必要に応じて、各種の添加剤を含有できる。電荷移送層の形成方法としては、特に制限はなく、例えば、キャスト法、スパッタ法、蒸着法などの製膜方法が挙げられる。

対極としては、例えば、導電性又は非導電性の基板上に、各種炭素系材料や白金、金などを蒸着、スパッタなどの方法で形成できる。

更に、固体系の電荷移送層を用いる場合は、その表面に、直接スパッタ、塗布するなどの手法を用いても構わない。

この実施形態の色素増感太陽電池は、上述した電極基板31を有するため、電解液による金属配線の腐食や、金属配線層33から電解液への逆電子移動が抑制され、光電変換素子の出力効果が一層向上する。

次に、上記実施形態に対応する実施例を説明する。

#### <実施例C1>

100×100mmのFTO膜付きガラスの表面に、深さ5 $\mu$ mの溝を格子回路パターン状に形成した。これに、めっき形成を可能とするためにスパッタ法により金属導電層（シード層）を形成し、更にアディティブめっきにより金属配線層33を形成した。金属配線層33は、透明基板32表面から凸レンズ状に3 $\mu$ m高さまで形成した。回路巾は60 $\mu$ mとした。この上から、遮蔽層35としてFTO膜を400nmの厚さでSPD法により形成して、電極基板(i)とした。電極基板(i)の断面形状は、図11に準ずるものとなっている。

電極基板(i)上に平均粒径25nmの酸化チタン分散液を塗布・乾燥し、450℃で1時間加熱・焼結した。これをルテニウムピリジン錯体(N3色素)のエタノール溶液中に一晩浸漬して色素担持した。50 $\mu$ m厚の熱可塑性ポリオレフィン樹脂シートを介して白金スパッタFTO基板と対向して配置し、樹脂シート部を熱熔融させて両極板を固定した。予め、白金スパッタ極側に電解液の注液口を開けておき、電極間に0.5Mのヨウ化塩と0.05Mのヨウ素とを主成分に含むメトキシアセトニトリル溶液を注液した。更に、周辺部及び電解液注液口をエポキシ系封止樹脂を用いて本封止し、集電端子部に銀ペーストを塗布して試験セル(i)とした。AM1.5の疑似太陽光により、試験セル(i)の光電変換

特性を評価したところ、変換効率は2.8%であった。

#### <実施例C2>

100×100mmの耐熱ガラス表面に、レーザー彫刻機を用いて回路パターンを彫刻し、実施例C1と同様の金属配線層33を形成した。この上から、透明導電層34、兼遮蔽層35としてSPD法によりFTO膜を1000nm厚さで形成して、電極基板(ii)とした。電極基板(ii)の断面形状は、透明導電層34が金属配線上まで達している以外は、図11に準ずるものとなっている。

電極基板(ii)を用い、実施例C1と同様の要領で試験セル(ii)を作製した。AM1.5の疑似太陽光により試験セル(ii)の光電変換特性を評価したところ、変換効率は3.0%であった。

#### <実施例C3>

耐熱ガラス表面に、実施例C1と同様の金属配線層33を形成した後、ウエハ研磨機を用いて概ね基板表面と同じ高さまで金属配線層33を研磨した。この上から、透明導電層34、兼遮蔽層35としてFTO膜を1000nm厚さでSPD法により形成した。更に、この上に酸化チタン膜をスパッタ法により30nm厚さで形成して遮蔽層35として、電極基板(iii)とした。電極基板(iii)の断面形状は、図10に準ずるものとなっている。

電極基板(iii)を用い、実施例C1と同様の要領で試験セル(iii)を作製した。AM1.5の疑似太陽光により試験セル(iii)の光電変換特性を評価したところ、変換効率は3.1%であった。

#### <比較例C1>

100mm角のFTOガラス基板上に、アディティブめっき法により金属配線層33(金回路)を形成した。金属配線層33(金回路)は基板表面に格子状に形成し、回路巾50μm、回路厚5μmとした。この表面に厚さ300nmのFTO膜を遮蔽層35としてSPD法により形成して電極基板(iv)とした。電極基板(iv)の断面をSEM、EDXを用いて確認したところ、配線底部でめっきレジストの裾引きに起因すると思われる潜り込みがあり、影部分にはFTOが被覆されていなかった。

電極基板(iv)を用い、実施例C1と同様の要領で試験セル(iv)を作製した。

AM1.5の疑似太陽光により試験セル(iv)の光電変換特性を評価したところ、変換効率は0.3%であった。

<比較例C2>

100mm角のFTOガラス基板を用い、比較として未配線のまま、実施例C1と同様の手法により試験セル(v)を作製した。AM1.5の疑似太陽光により試験セル(v)の光電変換特性を評価したところ、変換効率は0.11%であった。

以上の結果から、実施例C1～3で得られた試験セル(i)～(iii)は、いずれも光電変換効率に優れるものであったのに対し、比較例C1で得られた試験セル(iv)は、遮蔽層35による遮蔽が不十分であったため、電極基板の特性を引き出すことができず、変換効率が良くなかった。

比較例C2との対比から、本発明の実施形態に係る電極基板を用いた試験セルによれば、100mm角級の大面積セルにて、光電変換効率を大幅に増大できることが判明した。

本発明の他の実施形態は、透明導電膜が施されたガラス板上に、不動態金属と触媒作用を有するかあるいは置換型の金属または前記金属を有する材料からなる導電性回路層と、前記導電性回路層上に形成される絶縁性の回路保護層を持つ導電性ガラス基板において、前記回路保護層に発生するピンホール部に不動態金属が形成されている光電変換素子用の導電性ガラス基板とする。この場合、高透明性であって、耐薬品性、漏れ電流や導電性に優れた、光電変換素子用の導電性ガラス基板が得られる。

図13を用いて説明すると、41はガラス板で、通常厚さ1～5mm程度のソーダガラス、耐熱ガラス等からなる。42は、ガラス板41上に設けられた透明導電膜で、通常厚さが0.2～1 $\mu$ m程度のインジウムドープ酸化錫(ITO)やフッ素ドープ酸化錫(FTO)等からなる透明な導電性の薄膜である。透明導電膜42上には、導電性回路44が形成されている。導電性回路44は、その後施される不動態金属と触媒作用を有するかあるいは置換型の金属又は前記金属を有する材料を用いて形成される。導電性回路44は、メッキやスクリーン印刷などによって、縁幅10～1000 $\mu$ m程度で形成される。通常平面形状が、格子状や歯状に形成される。本発明は、これに限定されるものではない。導電性

回路 4 4 の開口率は 75 % 以上が好ましく、90 ~ 99 % であってもよい。開口率が 75 % 未満では光線透過率が低下して入射光量が十分ではない。99 % を超えると、導電性が十分でなくなるおそれがある。例えば、開口率は 75 ~ 85 % であってもよいが、この範囲には限定されない。開口率とは、単位面積中に占める前記回路の全面積の比で、定義される。

前記導電性回路層は、金、銀、白金、パラジウム、銅あるいはアルミニウム金属さらにはこれらの金属の少なくとも 1 種を含む導電性ペーストによって形成される。前記導電性のペーストとしては、接着成分としてガラスフリットからなり導電性微粒子を含むが、その導電性微粒子は同時にその後に施す不動態金属に対して、触媒として作用するかあるいは置換型の金属で、好ましくは金、銀、白金、パラジウム、銅やアルミニウム金属の少なくとも 1 種を含むものがよく、中でも銀微粒子を添加したものが好ましい。

導電性回路 4 4 上には、絶縁性の回路保護層 4 5 が形成される。この絶縁性の回路保護層 4 5 は、導電性回路 4 4 から電解液中に電子が逆流する漏れ電流を防止するために形成されるもので、回路 4 1 を十分に絶縁被覆するように形成される。通常、回路 4 1 との密着性等の問題から、接着成分をガラスフリットとするペースト材料が用いられるが、この絶縁性のペースト材料は、導電性回路 4 4 を導電性ペーストにより形成した場合には、導電性ペーストよりも低温で焼成処理ができるものが好ましい。具体的には、鉛ホウ珪酸ガラスフリット、無機接着剤、有機接着剤等が使用される。この絶縁性のペーストは、通常スクリーン印刷によって、回路 4 1 上に回路を完全に被覆するように形成される。その被覆形成処理も複数回行うことが好ましい。本来はこの段階で十分に絶縁性の回路保護層 4 5 として機能することが望ましいが、この保護層は薄層でありガラスフリットを用いる焼成タイプの層であるために、この回路保護層 4 5 にはピンホールが生じ易く、その場合には漏れ電流の問題が生じていた。

このピンホール問題を解消するために、絶縁性の回路保護層 4 5 に対して不動態金属を形成する。具体的には、無電解金属メッキ処理によって形成する。これは低抵抗化回路として使用できることを確認しているニッケル、銅やアルミニウム等の不動態金属を利用するが、製造コストを安価なものとするため等から、無

電解金属メッキによって金属の不動態を形成できるものを選定するのが良い。すなわち、前記無電解金属メッキ処理が、無電解ニッケルメッキ、無電解コバルトメッキあるいは無電解スズメッキである。このような無電解ニッケルメッキ処理、無電解コバルトメッキ処理あるいは無電解スズメッキ処理を行うことによって、ピンホール部分にニッケル、コバルトやスズの不動態金属を析出させることによって不動態金属を形成し、導電性回路44と電解液との導通を遮断する。図13中46として記載したような状態として形成される。このような現象は、前述した回路41の形成に使用される金属であるパラジウム、白金、金、銀、銅やアルミニウム金属から選ばれる1種を、触媒金属乃至置換型金属として添加した作用による。すなわち前記触媒型や前記置換型の無電解金属メッキ処理は、前記触媒作用を有する金属上に金属メッキが析出されるためである。これらの触媒型あるいは置換型金属はいずれも導電性の元素であるため、回路形成用の導電性ペースト中に添加して利用できる。このように不動態金属を形成する無電解金属メッキ処理として、無電解ニッケルメッキ処理、無電解コバルトメッキ処理や無電解スズメッキ処理を適用することによって、回路保護層のピンホールを完全に防止した光電変換素子用の導電性ガラス基板43を得ることができる。このような光電変換素子用の導電性ガラス基板は、高透明性で、漏れ電流特性や導電性に優れたものであり、また耐薬品性にも優れている。

次に、前述の導電性ガラス基板を用いた色素増感太陽電池について説明する。透明導電膜が施されたガラス板上に、不動態金属と触媒作用を有するかあるいは置換型の金属あるいは前記金属を有する材料からなる導電性回路層、絶縁性の回路保護層、前記回路保護層のピンホールに形成された不動態金属からなる光電変換素子用の導電性ガラス基板上に、光増感色素と称される、ピペリジン構造、ターピリジン構造などの配位子を含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの金属錯体、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素が、酸化チタン、酸化錫、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ニオブなどの金属酸化物微粒子に担持されたものが、酸化物半導体多孔質膜として厚さ5～50 $\mu$ m程度に形成され、さらにこの上方に対極としての電極回路が設けられ、この対極と前記酸化物半導体多孔質膜との間に、電解液が充填される。

この電解液は、レドックス対を含む非水系電解液が通常使用される。さらには電解液に代えて、p型半導体からなるホール輸送層を用いることもできる。このようなホール輸送層を用いると、電解液のように漏液の問題が無い。このような構造の色素増感太陽電池では、無電解金属メッキ処理により回路保護層に生じたピンホールは完全に塞がれているので、漏れ電流の問題は全くなく、導電性の回路が電解液によって侵食されることもない。しかもこの種の太陽電池を比較的低コストで製造でき、実用的なものと言える。

さらにこの実施形態の製造方法について説明する。ガラス板表面に透明導電膜層を形成し、ついでその上に触媒作用を有するかあるいは置換型の金属かあるいは前記金属を有する材料を用いて、めっき方法あるいはスクリーン印刷によって導電性回路層を形成し、さらにその上に例えば、絶縁性のペーストを用いスクリーン印刷やスピンコート、ドクターブレード等の塗布方法によって薄く形成して、回路保護層を設け、ついでニッケル、コバルトあるいはスズの無電解メッキ処理によって不動態金属を前記回路保護層のピンホールに形成する。この方法によれば、高透明性であって漏れ電流特性や導電性に優れると共に耐薬品性にも優れた光電変換素子用の導電性ガラス基板であり、かつその光電変換素子用の導電性ガラス基板を安価に製造できるようになる。すなわち、金、銀、白金、パラジウム、銅やアルミニウム金属さらにはこれらの金属の少なくとも1種を含む導電性ペーストを用いて、メッキ方法やスクリーン印刷法によって、目的とする導電性回路層41を形成し、さらにその上に絶縁性のペーストを用いて、スクリーン印刷法やスピンコート、ドクターブレード等の塗布方法によって薄く形成して、回路保護層を形成する。ついで、好ましくはニッケル、コバルトあるいはスズの無電解メッキ処理を行うことによって製造されるので、比較的簡単な方法により高性能の光電変換素子用導電性ガラス基板を、製造できる。得られた光電変換素子用導電性ガラス基板は、無電解金属メッキによって金属の不動態を、前記回路保護層のピンホール部分を塞ぐように形成するので、ピンホールをなくすことができ導電性回路と電解液とを十分遮断できる。

#### <実施例D1>

この実施形態に対応する実施例D1を示してその効果を説明する。フッソドー

フ酸化錫（FTO）層を形成したガラス板（旭硝子社製）上に、焼結タイプの印刷用銀ペーストを用い、スクリーン印刷によって、線幅 $100\mu\text{m}$ で、開口率が90%、95%並びに99%の3種類の格子状導電性回路を形成した。ついで前記回路上に、低温焼結タイプの鉛ホウ珪酸ガラスフリット含有ペーストを用い、線幅 $200\mu\text{m}$ でスクリーン印刷を行った後、 $550^{\circ}\text{C}$ で1時間の焼結処理を行った。この操作を2回繰り返して、絶縁性の回路保護層を形成した。ついでこの回路保護層形成したガラス基板を、 $90^{\circ}\text{C}$ の無電解ニッケルメッキ浴（「トップニコロンTOM-S」奥野製薬社製）、無電解コバルトメッキ浴（硫酸コバルト、グリシン、クエン酸アンモニウム並びにジメチルアミンボランからなる）並びに無電解スズメッキ浴中に5分間浸漬して、それぞれニッケル、コバルト並びにスズ金属を形成させ、光電変換素子用の導電性ガラス基板を得た。ついでこの導電性ガラス基板を洗浄した後、ヨウ素電解液中に60分間浸漬後乾燥し、前記回路保護層についてSEM（走査型電子顕微鏡）によって、状態を観察した。

#### <比較例D1>

また比較例D1として、前記絶縁性の回路保護層を形成した段階までのものを、実施例D1と同様にヨウ素電解液中に浸漬して、同様に観察した。

結果は、実施例D1である無電解ニッケルメッキ処理、無電解コバルトメッキ処理並びに無電解スズメッキ処理した導電性ガラス基板には、前記絶縁性の回路保護層上に針状の銀、コバルト並びにスズ金属は、全く検出されなかった。漏れ電流についても、いずれのものも $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下と良好であった。これに対して比較例D1のものは、前記回路保護層上に針状の銀が析出している部分が、多数見られた。漏れ電流も $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上であった。

このように、回路保護層を形成したものに不動態金属を形成して、ピンホールを塞ぐことによって、光電変換素子用の導電性ガラス基板は、漏れ電流がほとんどなくかつ導電性にも優れたものであり、さらに高透明性で耐薬品性を有し、またその製法方法も無電解金属メッキ処理で行うことにより、比較的簡単な製造方法によって、安価な光電変換素子用の導電性ガラス基板を提供できる。

以上のようにこの実施形態の導電性ガラス基板は、透明導電膜が施されたガラス板上に、不動態金属と触媒作用を有するかあるいは置換型の金属または前記金



属を有する材料からなる導電性回路層と、前記導電性回路層上に形成される絶縁性の回路保護層を有し、前記回路保護層に発生するピンホール部に不動態金属が形成されているから、漏れ電流の問題がいっそう軽減できる。また、導電性にも優れ、高透明性で耐薬品性にも優れる。

不動態金属を無電解金属メッキ処理により形成した場合には、絶縁性の回路保護層に生じたピンホールが完全に塞がれる。また、導電性にも優れた高透明性で耐薬品性の優れた導電性ガラス基板を、比較的簡単かつ安価に製造できる。

光電変換素子用の導電性ガラス基板を用いた色素増感太陽電池では、前記無電解金属メッキ処理により絶縁性の回路保護層に生じたピンホールは完全に塞がれるので、漏れ電流の問題がほとんどない色素増感太陽電池を、比較的低コストで製造できる。

この実施形態の導電性ガラス基板の製造方法では、ガラス板表面に透明導電膜層を形成し、ついでその上に触媒作用を有するかあるいは置換型の金属又は前記金属を含む材料を用いメッキあるいはスクリーン印刷によって導電性回路層を形成し、さらにその上に絶縁性のペーストによって回路保護層を形成し、ついでニッケル、コバルトあるいはスズ金属の無電解メッキ処理によって不動態金属を形成する。この方法によれば、漏れ電流の問題がなく、導電性に優れた光電変換素子用の導電性ガラス基板を、比較的低コストで製造できる。

前記導電性回路を、不動態金属と触媒として作用する金属あるいは置換型金属として、金、銀、白金、パラジウム、銅やアルミニウム金属または前記金属の少なくとも1種を有する導電性ペーストを用いた、光電変換素子用導電性ガラス基板の製造方法とすることによって、さらに、前記無電解金属メッキ処理が、無電解ニッケルメッキ処理、無電解コバルトメッキ処理あるいは無電解スズメッキ処理とする光電変換素子用導電性ガラス基板の製造方法とすることによって、前記無電解金属メッキ処理により絶縁性の回路保護層に生じたピンホールは、完全に塞がれる。このため、漏れ電流の問題がほとんどなく、また導電性にも優れた高透明性で、耐薬品性の光電変換素子用の導電性ガラス基板を、比較的低コストで製造することができ、実用的な製造方法と言える。

以下、本発明の他の実施形態を説明する。図14は、本発明の電極基板51の

一実施形態を示す断面図である。

図14に示すように、この実施形態の電極基板51は、基材510上に、透明導電層511と、この透明導電層511の上に形成された金属配線層512と、この金属配線層512の表面を被覆する絶縁層514とを備えている。つまり、この絶縁層514により、金属配線層512は、絶縁被覆されている。

基材510の材料は、基材10と同様でよい。

透明導電層511は、基材510上に、金属配線層512の形成領域より広い領域に亘って形成されており、その材料としては特に限定されるものではなく、光透過率や導電性などを考慮して、材料の組み合わせや用途に適合するものを選択すればよい。具体例としては、スズ添加酸化インジウム(ITO)、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )、フッ素添加酸化スズ(FTO)等の導電性金属酸化物が挙げられる。

透明導電層511を形成する方法としては、透明導電層511の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、スパッタ法、蒸着法、SPD法、CVD法などが挙げられる。光透過性と導電性を考慮して、通常 $0.001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 程度の膜厚に形成される。

金属配線層512は、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどの金属を、配線として形成した。金属配線層512の配線パターンは、特に限定されるものではなく、図15に示すように格子状にしたり、この他、縞状、短冊状、櫛型などのパターンにできる。

電極基板51の光透過性を著しく損ねないためには、特に限定されるものではないが、例えば、各配線の幅を $1000\mu\text{m}$ 以下と、細くすることが望ましい。金属配線層512の各配線の厚さ(高さ)は、特に制限されないが、 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

金属配線層512を形成する方法としては、例えば、導電粒子となる金属粉とガラス微粒子などの結合剤を配合してペースト状にし、これをスクリーン印刷法、メタルマスク法、インクジェット法などの印刷法を用いて所定のパターンを形成するように塗膜し、加熱、焼成によって導電粒子を融着させる方法が挙げられる。焼成温度としては、例えば、基材510がガラスである場合には $600^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $550^\circ\text{C}$ 以下とすることが好ましい。この他、スパッタ法、蒸着

法、メッキ法などの形成方法を用いることもできる。

金属配線層 5 1 2 の表面は滑らかであることが好ましいが、これよりも、高い導電性を有することが優先され、多少の起伏や凹凸等の存在は差し支えない。

金属配線層 5 1 2 の比抵抗は、少なくとも  $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  以下、より好ましくは、 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが望ましい。

絶縁層 5 1 4 は、耐熱セラミックスを含む絶縁材を、1 層または複数層、金属配線層 5 1 2 が形成された領域の上に重ねて成膜することにより、金属配線層を絶縁被覆する。

耐熱セラミックスとしては、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカから選択される少なくとも 1 つが例示され、複数種を複合して用いても良い。耐熱セラミックスの耐熱性は、電極基板を作製する際の熱履歴に耐えうる程度が好ましい。

より詳しくは、耐熱セラミックスからなる骨材と、ケイ酸塩、リン酸塩、コロイダルシリカ、アルキルシリケート、金属アルコキシドの少なくとも一種または複数種を含有する結合材を用いて形成することが好ましい。

このような絶縁層 5 1 4 は、主成分となる骨材と上記結合材、硬化剤などを含む接着性組成物（オーバーコート材料）から得ることができる。前記接着性組成物は、加水分解反応や縮合反応、重合反応などの反応により、アルミナ、ジルコニア、シリカ等の耐熱セラミックスや、ポリシロキサン、ポリシラン等の無機ポリマーを主成分とする絶縁性の硬化皮膜（反応性無機被覆層）を与えるものであり、例えば、反応性無機接着剤として市販されたものを用いてもよい。

オーバーコート材料の成膜方法は、工程面、コスト面を考慮すると、印刷法が好ましい。しかし、印刷法に限定されるものではなく、スプレー法、浸漬法、ドクターブレード法などでも構わない。

上記絶縁層 5 1 4 は、顕著なピンホール等の欠陥のない、緻密なものが望ましい。絶縁層 5 1 4 は、単層でもよく、複数層としてもよい。

絶縁層 5 1 4 が複数層からなる場合には、複数種類の上記絶縁材を組み合わせ使用しても良い。さらには、複数層ある絶縁層のうちの一層以上が、例えば  $\text{PbO}$  や、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  といった鉛系の低融点ガラス、あるいは、非鉛系の低融点ガラス等から構成されていても良い。但し、絶縁層が複数層ある場合、少なく

とも一層が、上記耐熱セラミックスを主成分とした層であることが必要である。

上述した絶縁層 5 1 4 は、絶縁層を低融点ガラスのみを用いて形成した場合に比べて、耐酸性等の面から優れている。

この実施形態の電極基板によれば、絶縁層 5 1 4 が、耐熱セラミックスを主成分とするので、耐熱性や耐酸性などに優れている。このため、製造時の熱履歴によって劣化することがない。このため、金属配線層 5 1 2 が電解液などから確実に遮蔽され、金属配線層 5 1 2 の腐食、金属配線層 5 1 2 を構成する金属との反応による電解質の変質、漏れ電流等の問題を効果的に抑制できる。

このように、絶縁膜が安定的にその性能を発揮し、優れた特性をより長く持続できる。

以下、本発明の電極基板の改変例を説明する。以下の改変例の電極基板において、図 1 4 と同一の符号を付したものは、図 1 4 に示す第 1 実施形態の電極基板と同一または同様の構成によることを示し、重複する説明を省略することがある。

図 1 6 は、電極基板の他の実施形態を示す概略断面図である。

この例の電極基板 5 1 では、金属配線層 5 1 2 が基材 5 1 0 の上に設けられており、透明導電層 5 1 1 は、金属配線層 5 1 2 の上を跨り、前記金属配線層 5 1 2 が形成されている領域より広い領域に亘って、形成されている。絶縁層 5 1 4 は、透明導電層 5 1 1 の上に、金属配線層 5 1 2 のパターンに重ね合わされて、金属配線層 5 1 2 の上面と側面を被覆するように形成されている。つまり、絶縁層 5 1 4 は、透明導電層 5 1 1 を介して、金属配線層 5 1 2 の上に設けられている。

このような電極基板 5 1 によれば、図 1 4 に示すような第 1 の実施形態の電極基板 5 1 と同様に、絶縁層 5 1 4 により金属配線層 5 1 2 を絶縁遮蔽できるので、漏れ電流の発生が抑制され、優れた特性を有する電極基板 5 1 となる。

上記電極基板では、金属配線層 5 1 2 は、基材 5 1 0 上に直接、または透明導電層 5 1 1 などを介して基材 5 1 0 表面よりも上の高さに形成されているが、本発明の電極基板は、これに限定されるものではない。

図 1 6 ～図 1 9 に示すように、金属配線層 5 1 2 の少なくとも一部が、基材 5 1 0 に形成された凹部 5 1 0 a 内に位置している構成も可能である。

基材表面 510b は、透明導電層 511 および金属配線層 512 が形成される側の面である。電極基板 51 が色素増感太陽電池に利用される場合、酸化物半導体多孔層や対極などは、基材表面 510b 側に配置される。

凹部 510a は、溝や窪みなどの凹形部として、配線パターンに沿って形成される。凹形部の形成は、基材 510 の材料に応じた加工方法によればよいが、例えば、レーザーやエッチング等により加工できる。凹部 510a の断面形状は、レンズ状、半円状、U 字状、V 谷状、角状など、特に限定されない。金属配線層 512 の材料および形成方法は、上述した材料および形成方法と同様でよい。

この実施形態において、金属配線層 512 は、その少なくとも一部が、基材 510 の基材表面 510b に凹加工された凹部 510a 内に位置している（基材表面 510b 以下の高さに達している）構造であれば、特に制限はない。例えば、図 17 に示すように、金属配線層 512 の表面が基材表面 510b と同じ高さであるもの、図 18 や図 19 に示すように、金属配線層 512 の表面が基材表面 510b より高い位置に達しているもの、図 20 に示すように、金属配線層 512 の全体が基材表面 510b 以下に位置するものなどがある。

金属配線層 512 と透明導電層 511 の位置関係は、特に限定されるものではなく、例えば、図 17 に示すように、透明導電層 511 が金属配線層 512 および基材表面 510b の上に形成された構造、図 18 に示すように、透明導電層 511 が基材表面 510b 上に形成されて金属配線層 512 と接続された構造、図 19 および図 20 に示すように、透明導電層 511 が、凹部 510a および基材表面 510b の上に形成され、金属配線層 512 が透明導電層 511 上に形成された構造などが挙げられる。

金属配線層 512 は、凹部 510a の内面に接していてもよく、凹部 510a の内面と金属配線層 512 との間に、透明導電層 511 等の他の層が介在していても良い。

絶縁層 514 は、少なくとも、金属配線層 512 が形成された領域の上に重ねて形成されていれば良い。金属配線層 512 の上に直接形成されていてもよいし、絶縁層 514 と金属配線層 512 との間に、透明導電層 511 等の他の層が介在している場合もありうる。

いずれの形態においても、金属配線層 5 1 2 には、顕著な凹凸、陰になる潜り込みやボイド尚が極力ない、滑らかな状態であることが望ましい。金属配線層 5 1 2 の表面と基材 5 1 0 の基材表面 5 1 0 b の段差はなるべく小さいことが望ましい。

上述のように、金属配線層 5 1 2 の少なくとも一部が、基材表面 5 1 0 b 以下の高さに達している構造であれば、金属配線層 5 1 2 の表面と基材表面 5 1 0 b との段差を大きくせずに金属配線層 5 1 2 の厚さを大きくできる。このため、基材 5 1 0 の開口率（金属配線層 5 1 2 が形成されていない部分の割合）を大きくし、かつ、回路の電気抵抗を低減できる。

図 2 1 に示す電極基板 5 1 では、基材 5 1 0 上に透明導電層 5 1 1 が形成されており、この透明導電層 5 1 1 上に、所定のパターンにて金属配線層 5 1 2 が形成されている。透明導電層 5 1 1 の上に、酸化物半導体の薄膜からなる遮蔽層 5 1 3 が設けられ、金属配線層 5 1 2 の上に絶縁層 5 1 4 が形成されている。

図 2 2 に示す電極基板 5 1 では、基材 5 1 0 上に、所定のパターンにて金属配線層 5 1 2 が形成されており、この金属配線層 5 1 2 の上に、金属配線層 5 1 2 が形成された領域より広い領域に亘って、透明導電層 5 1 1 が形成されている。透明導電層 5 1 1 の上に、酸化物半導体の薄膜からなる遮蔽層 5 1 3 が設けられている。さらに、絶縁層 5 1 4 が、遮蔽層 5 1 3 の上に、金属配線層 5 1 2 のパターンに重ね合わされて、金属配線層 5 1 2 の上面と側面を被覆するように形成されている。

図 2 3 に示す電極基板 5 1 では、基材 5 1 0 上に透明導電層 5 1 1 が形成されており、この透明導電層 5 1 1 上に、所定のパターンにて金属配線層 5 1 2 が形成されている。この金属配線層 5 1 2 上には、絶縁層 5 1 4 が形成されている。遮蔽層 5 1 3 が、透明導電層 5 1 1 の上のみならず、金属配線層 5 1 2 や絶縁層 5 1 4 の上にまで形成されている。

金属配線層 5 1 2 と比較すれば問題は小さいが、透明導電層 5 1 1 からの逆電子移動も指摘されていることから、透明導電層 5 1 1 の上を覆うように遮蔽層 5 1 3 を設けることにより、より高い遮蔽効果を得ることができる。

遮蔽層 5 1 3 の材料としては、酸化還元種を含む電解液との電子移動反応速度

が低く、かつ光透過性や、光電子の移動能が高い化合物が選択され、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、フッ素添加酸化スズ (FTO)、スズ添加酸化インジウム (ITO) などが例示される。

遮蔽層 513 は、透明導電層 511 への電子移動を妨げない程度に薄く形成されていることが必要であり、10~3000 nm 程度の厚さとするのが好ましい。遮蔽層 513 の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、スプレー熱分解法 (SPD 法)、スピコート法、ディッピング法、ドクターブレード法などが挙げられる。しかし、これらの方法では、遮蔽層 513 の緻密さや、基材 510 の表面形状への適応性が必ずしも十分とは言えず、金属配線層 512 の遮蔽性能を十分に得ることが難しい。このため、遮蔽層 513 を形成した場合にも、金属配線層 512 の上に、直接、あるいは、透明導電層 511 や遮蔽層 513 等を介して、絶縁層 514 を形成することが必要である。これにより、金属配線層 512 の絶縁遮蔽を十分に行える。

遮蔽層 513 を形成する方法としては、特に限定はなく、例えば、目的化合物である酸化物半導体またはその前駆体をスパッタ法、蒸着法、CVD 法などの乾式法 (気相法) により製膜する方法が挙げられる。例えば金属などの前駆体を製膜した場合には、加熱処理または化学処理などにより酸化させることにより、遮蔽層 513 を得ることができる。

湿式法の場合、目的化合物またはその前駆体を含有する液をスピコート法、ディッピング法、ブレードコート法などの方法により塗布したのち、加熱処理や化学処理などにより目的の化合物に化学変化させることにより、遮蔽層 513 を得ることができる。前駆体としては、目的化合物の構成金属元素を有する塩類、錯体などが例示される。緻密な膜を得るためには、分散液よりも、溶液のほうが好ましい。

遮蔽層 513 を形成する他の方法として、例えば、スプレー熱分解法を用い、透明導電層 511 を有する基材 510 を加熱した状態で、この基材 510 に向けて遮蔽層 513 の前駆体となる物質を噴霧して熱分解させ、目的とする酸化物半導体に変化させることにより、遮蔽層 513 を形成する方法を用いることもでき

る。

このようにして、透明導電層 511 を遮蔽するための遮蔽層 513 を設けることにより、透明導電層 511 からの逆電子移動を抑制できるので、この実施形態の電極基板を用いることにより、光電変換効率の高い光電変換素子を作製できる。

遮蔽層 513 には、特性上の必要に応じて、例えば絶縁層 514 とは異なる目的での保護層としての効果を持たせることができる。

例えば、図 23 に示す電極基板 51 においては、遮蔽層 513 を金属配線層 512 や絶縁層 514 の保護層としても用いることができる。

本発明の電極基板のさらに他の実施形態を示す。図 24 はに示す電極基板 51 は、第 1 の透明導電層 511a の上に、格子状、縞状、櫛型など、配線状のパターンとして金属配線層 512 が形成されており、この金属配線層 512 の上に、金属配線層 512 を被覆するための絶縁層 514 が設けられている。さらに、金属配線層 512 や絶縁層 514 の上を跨って、第 2 の透明導電層 511b が形成されている。つまり、金属配線層 512 や絶縁層 514 が、第 1 の透明導電層 511a と第 2 の透明導電層 511b の間に挟まれた。第 1 および第 2 の透明導電層 511a、11b は、上述の透明導電層 511 と同様のものであり、ITO、FTO 等の導電性金属酸化物からなる薄膜である。

このような電極基板 51 によれば、絶縁層 514 により、金属配線層 512 の絶縁遮蔽を行うとともに、第 2 の透明導電層 511b により、金属配線層 512 や絶縁層 514 を保護できる。第 1 の透明導電層 511a に併せて第 2 の透明導電層 511b を有することにより、集電効率の向上が期待できる。

次に、本実施形態の光電変換素子について説明する。

図 25 に、色素増感太陽電池を構成する光電変換素子の一例を示す。この光電変換素子 56 は、電極基板 51 上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜 52 を有する作用極 53 と、この作用極 53 に対向して設けられた対極 54 とを備える。作用極 53 と対極 54 との間には、電解液等の電解質や p 型半導体などからなる電荷移送層 55 が形成されている。本例の光電変換素子 56 において、電極基板 51 の表面上には、増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜 52 が形成されており、電極基板 51



と酸化物半導体多孔膜 5 2 とにより、光電変換素子 5 6 の作用極 5 3 が構成される。

図 2 5 において、電極基板 5 1 は、図 1 4 に示す構成の電極基板 5 1 を図示したが、特にこれに限定されるものではなく、いずれの実施形態の電極基板も使用可能である。

酸化物半導体多孔膜 5 2 は、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) などの 1 種または複数種を複合させた酸化物半導体微粒子からなる多孔質の薄膜である。酸化物半導体微粒子の平均粒径は、1 ~ 1000 nm の範囲内が好ましい。酸化物半導体多孔膜 5 2 の厚さは、0.5 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度が好ましい。

酸化物半導体多孔膜 5 2 を形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルゲル法により調整できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピンコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布する方法が挙げられる。このほか、コロイド溶液中に電極基板 5 1 を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板 5 1 上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用できる。

酸化物半導体多孔膜 5 2 に担持される増感色素は、特に制限されるものではなく、例えば、ピリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の含金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などから、用途や酸化物半導体に適した励起挙動をとるものなどを、適宜選択して用いることができる。

電荷移送層 5 5 を電解質により構成する場合、例えば、酸化還元対を含む電解液を用いることができる。上記電解液を適当なゲル化剤によって疑似固体化したゲル状電解質を用いても良い。電解液の溶媒としては、アセトニトリル、メトキ

シアセトニトリル、プロピオニトリル、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの有機溶媒や、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはビストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオンなどからなる室温溶融塩から選択して用いることができる。

電解質に含有される酸化還元対としては、特に限定されることなく、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどのペアを添加して得ることができる。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独または複合して用いることができる。電解質には、必要に応じてtert-ブチルピリジンなどの添加物を添加しても構わない。

電荷移送層55は、電解質の代わりに、p型半導体を用いたものでもよい。p型半導体としては、例えば、ヨウ化銅、チオシアン化銅などの一価銅化合物を好適に用いることができる。p型半導体から電荷移送層55を形成する方法は特に制限されるものではないが、例えば、キャストイング法、スパッタ法、蒸着法などが例示される。このp型半導体には、成膜上の必要に応じて、適宜の添加物を含んでいてもよい。

対極54としては、例えば、ガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、各種炭素系材料や、金、白金などの金属材料、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体からなる電極を形成したものを用いることができる。

電極は、例えば、白金膜であれば、塩化白金酸を塗布して熱処理する等の方法が例示できる。蒸着法やスパッタ法によって電極を形成してもよい。

電荷移送層55が、固体のp型半導体を用いた場合は、電荷移送層55上に、対極54の電極となる導電性材料を直接、スパッタや塗布などの方法により層形成する方法を用いることもできる。

この実施形態の光電変換素子56によれば、電極基板51の絶縁層514が耐熱セラミックスを主成分とするので、耐熱性や耐酸性などに優れ、製造時の熱履歴によって劣化することがない。このため、金属配線層512が電荷移送層55の電解液などから確実に遮蔽され、金属配線層512の腐食や漏れ電流を効果的に抑制できる。金属配線層512と電解質層55との接触を防止し、腐食や、漏

れ電流による出力の低下を抑制し、セル特性を大幅に向上できる。

### ＜実施例 E 1＞

#### 〔電極基板の作製〕

以下の手順により、図 15 に示すような電極基板 51 を作製した。

透明導電層 511 および基材 510 として、100mm×100mm の FTO 膜付きガラス基板を用いた。ガラス基板の表面に、印刷用銀ペースト（焼結後の体積抵抗率が  $3 \times 10^{-6} \Omega$  のもの）をスクリーン印刷し、10 分間のレベリング後、135℃、20 分間、熱風循環炉で乾燥し、550℃、15 分間かけて焼成して、銀回路からなる金属配線層 512 を形成した。金属配線層 512 の回路幅は 500  $\mu\text{m}$ 、膜厚は 5  $\mu\text{m}$  とし、集電端子から短冊状に延びる形状にて形成した。CCD カメラを用いて位置合わせを行いながら、金属配線層 512 と重ね合わせて、スクリーン印刷により、表 1 に示す 5 通りのオーバーコート材料をそれぞれ印刷することにより、絶縁層 514 を形成した。絶縁層 514 の形成幅は、金属配線層 512 の幅方向両側に、片側あたり 100  $\mu\text{m}$  を余剰にとり、ガラス基板の表面からの高さは 10  $\mu\text{m}$  を目安とした。このため、得られた絶縁層 514 の金属配線層 512 からの厚さは約 5  $\mu\text{m}$  になる。

表 1 の実施例 E 1-2 において、「アルミナ+金属アルコキシド/低融点ガラスペースト」なる記載は、「アルミナ+金属アルコキシド」を主成分とする第 1 の絶縁層と、「低融点ガラスペースト」を主成分とする第 2 の絶縁層を積層したことを表す。第 2 の絶縁層は、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  系の市販の低融点ガラスペーストを用い、スクリーン印刷により第 1 の絶縁層の上に積層して形成した。この場合、第 1 の絶縁層の厚さは約 5  $\mu\text{m}$ 、第 2 の絶縁層の厚さは約 5  $\mu\text{m}$  である。

#### 〔光電変換素子の作製〕

得られた電極基板 51 の上に、平均粒径 20～25 nm の酸化チタン分散液を塗布し、乾燥後、450℃にて 1 時間加熱、焼結して、酸化物半導体多孔膜 52 を形成した。さらに、ルテニウムビビリジン錯体（N3 色素）のエタノール溶液中に一晩浸漬して色素担持させ、作用極 53 を作製した。

対極 54 として、白金スパッタ FTO ガラス電極基板を用い、この対極 54 と作用極 53 とを、50  $\mu\text{m}$  厚の熱可塑性樹脂シートをスペーサーとして介在させ

た状態で対向させ、樹脂シートの熱溶融により、両電極 5 3、5 4 を固定した。この際、電解質の注液口とするため、対極 5 4 側の一部を空けておいた。この注液口から、0.5 M のヨウ化物塩と 0.05 M のヨウ素とを主成分に含むメトキシアセトニトリル溶液を注入して電荷移送層 5 5 を形成したのち、周辺部と注液口とを、熱可塑性樹脂シートおよびエポキシ系封止樹脂により本封止し、ガラス用はんだにて集電端子部を形成して、試験セルとなる光電変換素子を作製した。

この試験セルの光電変換特性を、エアマス (AM) 1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> の擬似太陽光により評価したところ、表 1 に示す光電変換効率の結果が得られた。

表 1

	オーバーコート材料の主成分	光電変換効率 (%)
実施例 E 1-1	アルミナ+金属アルコキシド	3.9
実施例 E 1-2	アルミナ+金属アルコキシド/低融点ガラスペースト	3.7
実施例 E 1-3	ジルコニア	3.5
実施例 E 1-4	シリカ	3.3
実施例 E 1-5	アルミナ+アルキルシリケート+金属アルコキシド	3.5

### <実施例 E 2>

#### 〔電極基板の作製〕

以下の手順により、図 16 に示すような電極基板 5 1 を作製した。

基材 5 1 0 として、100 mm×100 mm のガラス基板を用い、この表面に、めっき法により、金回路 (金属配線層 5 1 2) を形成した。回路形状は、実施例 E 1 と同様であり、回路の厚さは 2 μm とした。ガラス基板および金回路の上から、スプレー熱分解法により、厚さ 1000 nm の FTO/ITO 複合膜を形成した。さらに、表 1 の試料 1 を用い、実施例 E 1 と同様にして、金属配線層 5 1 2 のパターンに合わせて絶縁層 5 1 4 を形成した。

#### 〔光電変換素子の作製〕

得られた電極基板 5 1 を用いて、実施例 E 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製し、光電変換特性を評価したところ、光電変換効率は 3.

0%であった。

#### <実施例 E 3>

以下の手順により、図 19 に示すような電極基板 51 を作製した。

基材 510 として、100mm×100mm のガラス基板を用い、この表面に、深さ 10 $\mu$ m、幅 500 $\mu$ m の溝 10a を、短冊状の配線パターンに沿って、エッチング形成した。この上から、スプレー熱分解法により、厚さ 1000nm の FTO/ITO 複合膜を形成した。さらに、実施例 E 1 と同様の手法により、銀印刷配線層を形成した。銀配線は、多重印刷により、基材表面 510b から 2 $\mu$ m の高さまで形成し、金属配線層 512 の幅は、溝 510a の幅よりも片側あたり 200 $\mu$ m ずつ広くとった。さらに、金属配線層 512 の上を覆うように、表 1 の試料 1 を用い、実施例 E 1 と同様にして、金属配線層 512 のパターンに合わせて絶縁層 514 を形成した。

#### 〔光電変換素子の作製〕

得られた電極基板 51 を用いて、実施例 E 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製し、光電変換特性を評価したところ、光電変換効率は 4.2% であった。

#### <比較例 E 1>

#### 〔電極基板の作製〕

100mm×100mm の耐熱ガラス基板（基材）の表面に、実施例 E 1 と同様の手順により、印刷用銀ペーストを用いて金属配線層 512 を形成したのち、この金属配線層 512 上に、実施例 E 2 と同様の手順により、透明導電層と遮蔽層を兼ねる厚さ 1000nm の FTO/ITO 複合膜を形成し、電極基板 51 を作製した。

#### 〔光電変換素子の作製〕

この電極基板 51 を用いて、実施例 E 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルに注液された電解質を観察したところ、注液直後には茶褐色を呈していたものが、数分後には、ほぼ透明に変わっていた。これは、銀回路の遮蔽が不十分であるため、電解質中の  $\text{I}_3^-$  イオンが、露出されている銀と反応して  $\text{I}^-$  に還元されたものと考えられる。この試験セルの光電変換

特性を、AM1.5の擬似太陽光により評価したところ、光電変換効率は0.20%であった。

このことから、絶縁層を設けない場合、銀回路の遮蔽が不十分であり、金属配線付き基板の特性を適切に引き出せていないことが判った。

#### <比較例E2>

##### 〔電極基板の作製〕

100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板の表面に、めっき法により、実施例E2と同様にして、金回路（金属配線層）を形成した。この金属配線層上に、実施例E2と同様の手法を用いて、透明導電層と遮蔽層を兼ねる厚さ300nmのFTO膜を形成して、電極基板51を作製した。

このようにして形成された電極基板51の表面をSEM、EDXにより観察したところ、金属配線層512の底部でめっきレジストの裾引きに起因すると思われる潜り込みがあり、この潜り込みの陰となる部分にはFTOの被覆が形成されていなかった。

##### 〔光電変換素子の作製〕

この電極基板51を用いて、実施例E1と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製して、光電変換素子の光電変換特性を、AM1.5の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は0.41%であった。この場合、金属配線層512の遮蔽が不十分であり、金属配線付き基板の特性を十分に引き出せていないことが判った。

#### <比較例E3>

##### 〔電極基板の作製〕

100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板の表面に、金属配線層を設けることなく、FTO膜付きガラス基板そのものを電極基板51として用いて、実施例E1と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、AM1.5の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は0.23%であった。このことから、金属配線層を設けない場合、電極基板51の抵抗が大きいために光電変換素子の光電変換効率が低下していることが判った。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の電極基板は、基材上に、金属配線層と、この金属配線層に電氣的に接続された透明導電層を有し、金属配線層が絶縁層により絶縁被覆されている。したがって、金属配線層が電解質溶液などから確実に遮蔽され、その腐食や漏れ電流を効果的に抑制できる。透明導電層のみを電極の導電体として用いた場合に比べて、導電性に優れる。

## 請求の範囲

1. 電極基板であって、基材と、前記基材上に設けられた金属配線層と、前記金属配線層に電氣的に接続された透明導電層とを有し、前記金属配線層が絶縁層により被覆されている。
2. 請求項 1 に記載の電極基板であって、前記絶縁層が、ガラス成分を含む材料で形成されている。
3. 請求項 2 に記載の電極基板であって、前記絶縁層が、ガラスフリットを含むペーストを印刷することにより形成されている。
4. 請求項 1 に記載の電極基板であって、前記金属配線層が印刷法により形成されている。
5. 請求項 1 に記載の電極基板と、前記電極基板の前記透明導電層側に対向して配置された対極と、前記対極と前記電極基板との間に設けられた電解質層または電荷移送層とを具備する光電変換素子。
6. 請求項 1 に記載の電極基板と、前記電極基板の前記透明導電層側に設けられた半導体多孔質膜と、前記半導体多孔質膜の表面に担持された増感色素と、前記半導体多孔質膜と対向して配置された対極と、前記対極と前記半導体多孔質膜が形成された電極基板との間に設けられた電解質層または電荷移送層とを具備する色素増感太陽電池。
7. 電極基板であって、透明基板と、前記透明基板上に設けられた金属配線層と、透明導電層とを有し、前記金属配線層が少なくとも内層と外層との 2 層から構成されている。



8. 請求項 7 記載の電極基板であって、前記外層が印刷法により形成されている。
9. 請求項 7 記載の電極基板であって、前記内層の体積抵抗率が、外層の体積抵抗率に比べて小さい。
10. 請求項 7 記載の電極基板であって、前記外層が少なくとも導電粒子とバインダ材とを含有するペースト組成物で形成され、前記ペースト組成物のバインダ材の配合比が、前記金属配線層中の他の層を形成する組成物中のバインダ材配合比に比べて大きい。
11. 請求項 7 記載の電極基板であって、前記金属配線層を形成する組成物が、銀およびニッケルの少なくとも一方を含有する。
12. 請求項 7 記載の電極基板であって、前記金属配線層および前記透明導電層の少なくとも一方からなる導電層の表面に、遮蔽層が設けられている。
13. 請求項 7 記載の電極基板と、前記電極基板の前記透明導電層側に対向して配置された対極と、前記対極と前記電極基板との間に設けられた電解質層または電荷移送層とを具備する光電変換素子。
14. 電極基板であって、透明基板と、前記透明基板上に設けられた金属配線層と、透明導電層とを有し、前記金属配線層が前記透明基板に形成された配線パターンをなす溝に沿って形成され、前記金属配線層の少なくとも一部が、前記溝内に収容されている。
15. 請求項 14 記載の電極基板であって、少なくとも前記金属配線層の表面が遮蔽層により被覆されている。
16. 請求項 15 に記載の電極基板であって、前記遮蔽層が、ガラス成分、金属

酸化物成分、および電気化学的に不活性な樹脂成分のうち少なくとも１種を含有する。

１７．請求項１４記載の電極基板と、前記電極基板の前記透明導電層側に対向して配置された対極と、前記対極と前記電極基板との間に設けられた電解質層または電荷移送層とを具備する光電変換素子。

１８．光電変換素子用の導電性ガラス基板であって、ガラス板と、前記ガラス板上に形成された透明導電膜と、前記透明導電膜と導通して設けられた導電性回路層と、前記導電性回路層上に形成される絶縁性の回路保護層を有し、前記回路保護層に発生するピンホール部に不動態金属が形成されている。

１９．請求項１８に記載の光電変換素子用の導電性ガラス基板であって、前記導電性回路層は、前記不動態金属のメッキにおいて触媒作用を有する触媒金属、および前記不動態金属と置換される置換型金属の少なくとも一方を含有する。

２０．請求項１８に記載の光電変換素子用の導電性ガラス基板であって、前記導電性回路層の開口率が７５％以上である。

２１．請求項１８に記載の光電変換素子用の導電性ガラス基板であって、前記導電性回路層は、金、銀、白金、パラジウム、銅、およびアルミニウムから選択される金属の一種または複数種を含有する。

２２．請求項１８に記載の光電変換素子用の導電性ガラス基板であって、前記絶縁性の回路保護層は、絶縁性のペースト材料から形成された。

２３．請求項１８記載の光電変換素子用の導電性ガラス基板であって、前記不動態金属は、無電解金属メッキ処理によって形成された。

24. 請求項23に記載の光電変換素子用の導電性ガラス基板であって、前記無電解金属メッキ処理は、無電解ニッケルメッキ、無電解コバルトメッキ、あるいは無電解スズメッキである。

25. 請求項18に記載された導電性ガラス基板と、前記電極基板の前記透明導電層側に設けられた半導体多孔質膜と、前記半導体多孔質膜の表面に担持された増感色素と、前記半導体多孔質膜と対向して配置された対極と、前記対極と前記半導体多孔質膜が形成された電極基板との間に設けられた電解質層または電荷移送層とを具備する色素増感太陽電池。

26. 光電変換素子用導電性ガラス基板の製造方法であって、

ガラス板の表面に透明導電膜層を形成する工程と、

前記透明導電膜層の上に、不動態金属のメッキにおいて触媒作用を有する触媒金属および不動態金属と置換される置換型金属の少なくとも一方を含有する材料を用い、メッキあるいはスクリーン印刷によって導電性回路層を形成する工程と、

前記導電性回路層の上に絶縁性のペーストによって回路保護層を形成する工程と、

ニッケル、コバルトあるいはスズ金属の無電解メッキ処理によって前記回路保護層に生じたピンホールを前記不動態金属で塞ぐ工程とを具備する。

27. 電極基板であって、基材と、前記基材上に設けられた金属配線層と、前記金属配線層に電気的に接続された透明導電層とを有し、前記金属配線層は、耐熱セラミックスを主成分とする絶縁層により絶縁被覆されている。

28. 請求項27に記載の電極基板であって、前記耐熱セラミックスは、アルミナ、ジルコニア、およびシリカの少なくとも1つを含む。

29. 請求項27に記載の電極基板であって、前記絶縁層は、ケイ酸塩、リン酸塩、コロイダルシリカ、アルキルシリケート、金属アルコキシドの少なくとも1

つを結合材として含む。

30. 請求項27に記載の電極基板であって、前記絶縁層は、印刷法により形成された。

31. 請求項27に記載の電極基板であって、前記金属配線層は印刷法により形成された。

32. 請求項27に記載の電極基板であって、前記金属配線層の少なくとも一部は、前記基材の表面に形成された凹部内に位置している。

33. 請求項27に記載の電極基板と、前記電極基板の前記透明導電層側に対向して配置された対極と、前記対極と前記電極基板との間に設けられた電解質層または電荷移送層とを具備する光電変換素子。

34. 請求項27に記載の電極基板と、前記電極基板の前記透明導電層側に設けられた半導体多孔質膜と、前記半導体多孔質膜の表面に担持された増感色素と、前記半導体多孔質膜と対向して配置された対極と、前記対極と前記半導体多孔質膜が形成された電極基板との間に設けられた電解質層または電荷移送層とを具備する色素増感太陽電池。

1/10

FIG. 1A

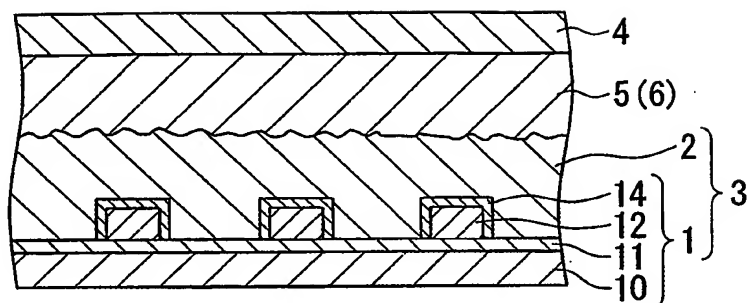


FIG. 1B

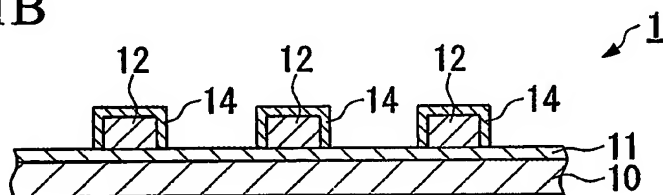
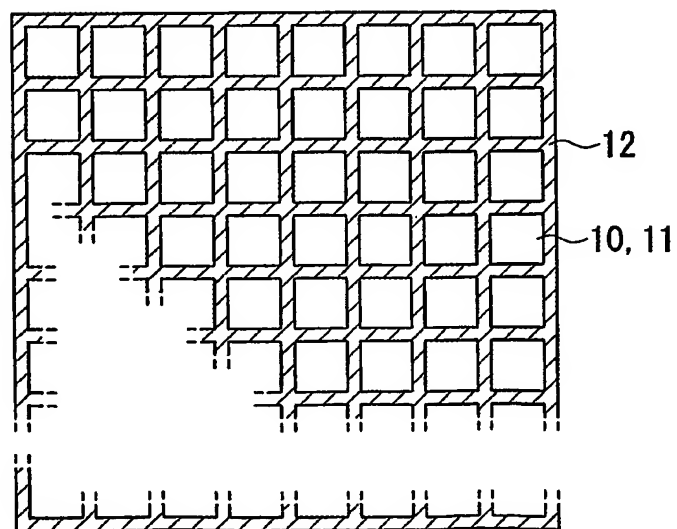


FIG. 2



2/10

FIG. 3

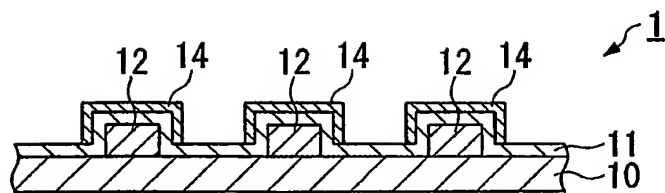


FIG. 4

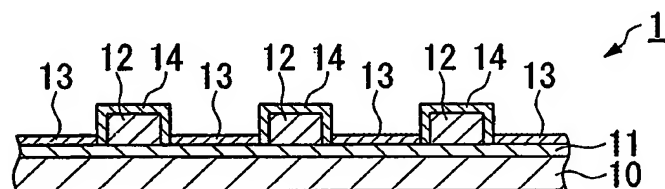


FIG. 5

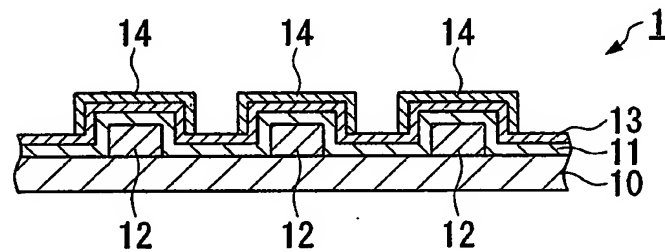


FIG. 6

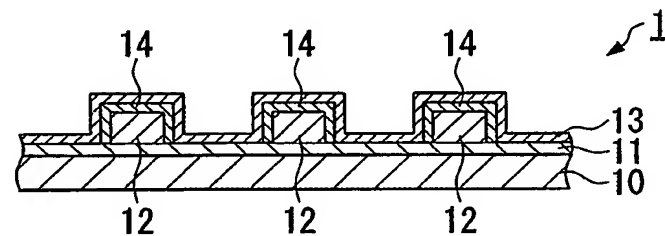
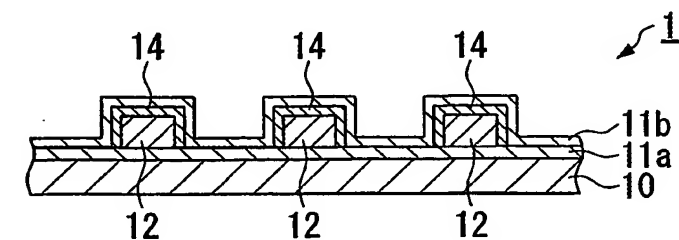


FIG. 7



3/10

FIG. 8

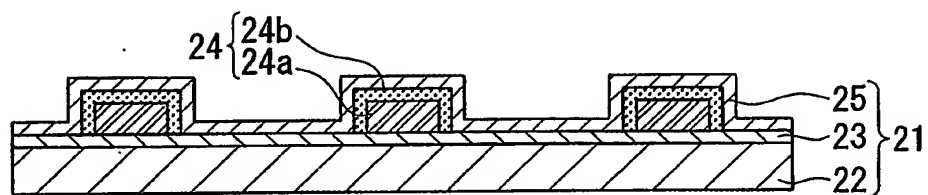
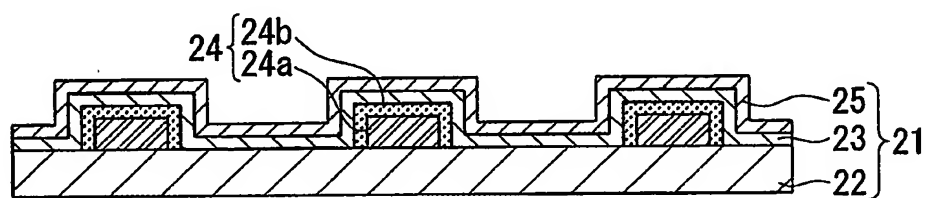


FIG. 9



4/10

FIG. 10

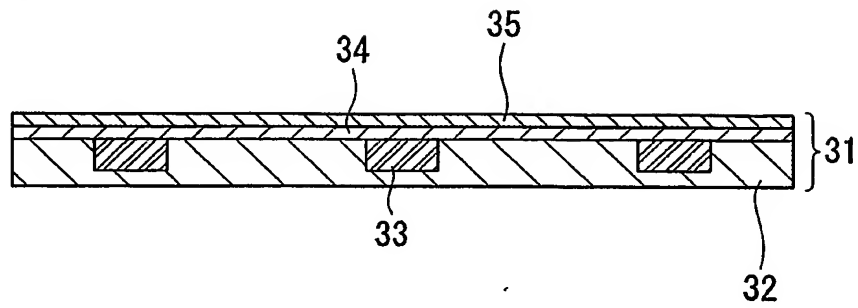


FIG. 11

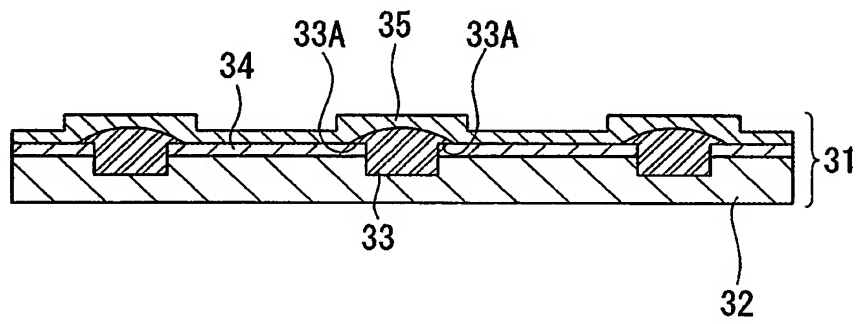
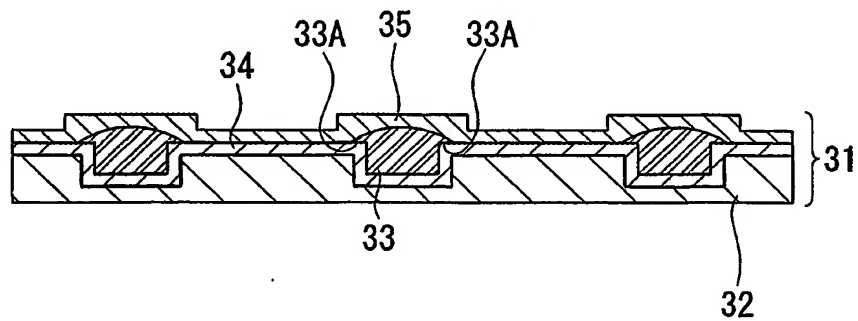


FIG. 12A





5/10

FIG. 12B

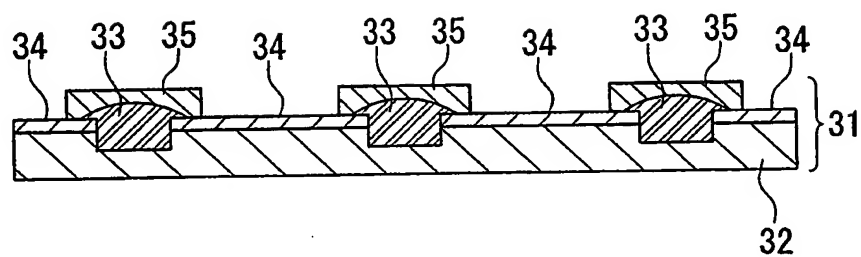


FIG. 12C

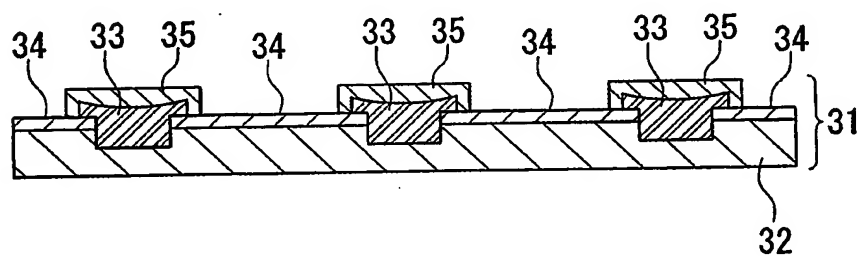
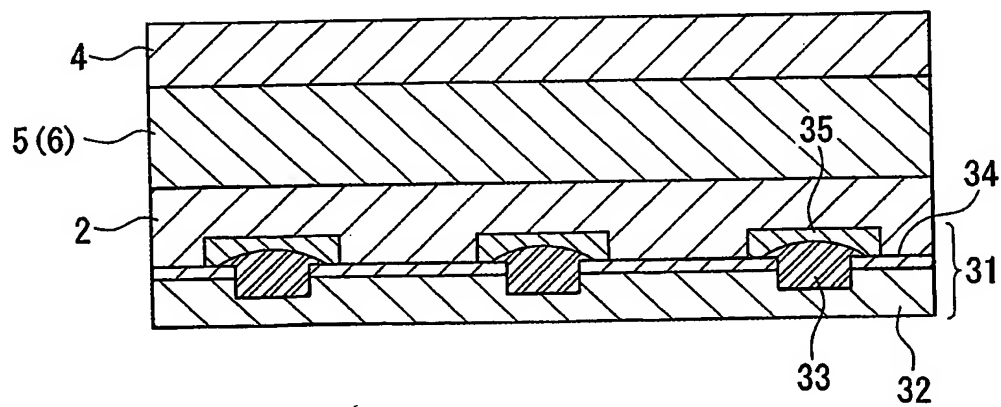


FIG. 12D



6/10

FIG. 13

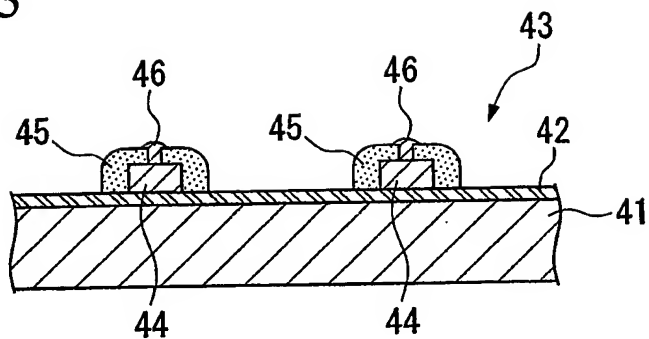


FIG. 14

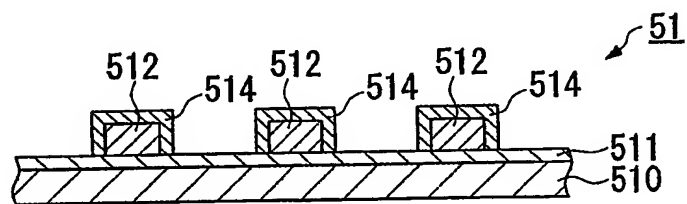
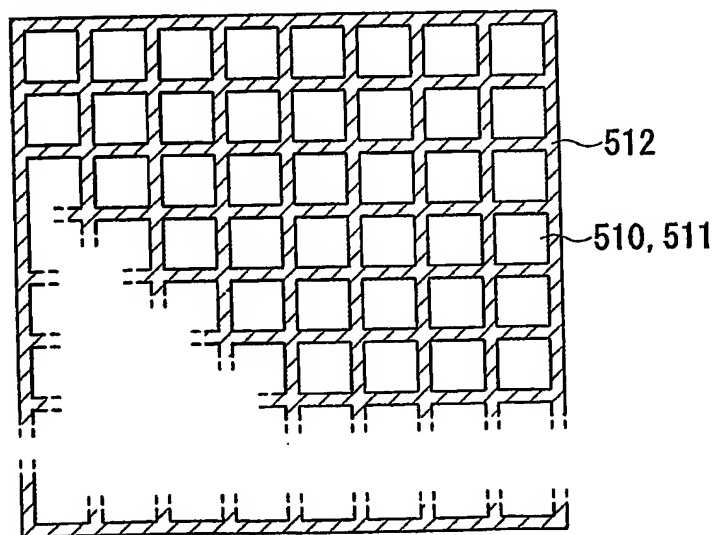


FIG. 15



7/10

FIG. 16

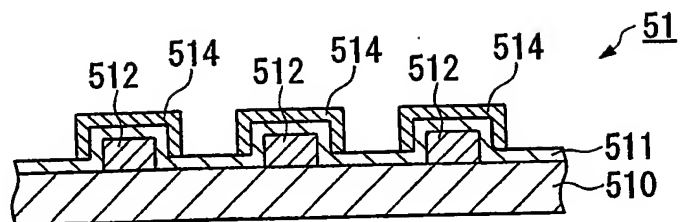


FIG. 17

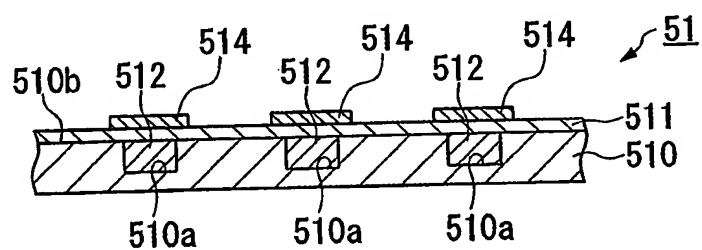


FIG. 18

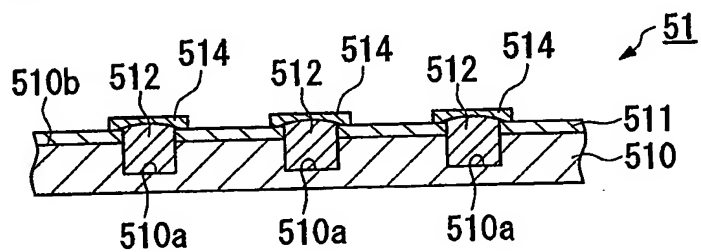
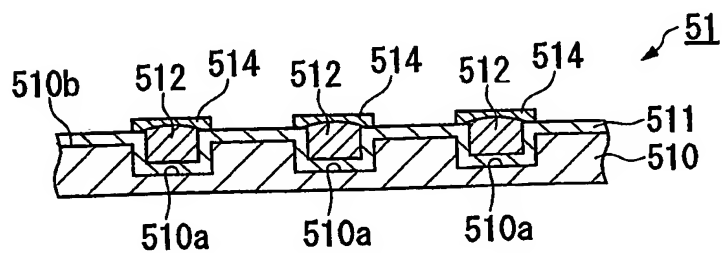


FIG. 19



8/10

FIG. 20

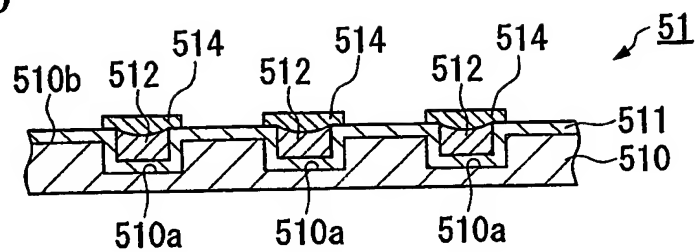


FIG. 21

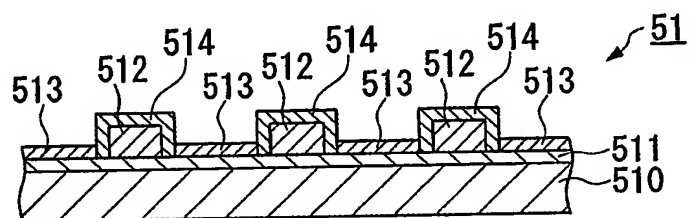


FIG. 22

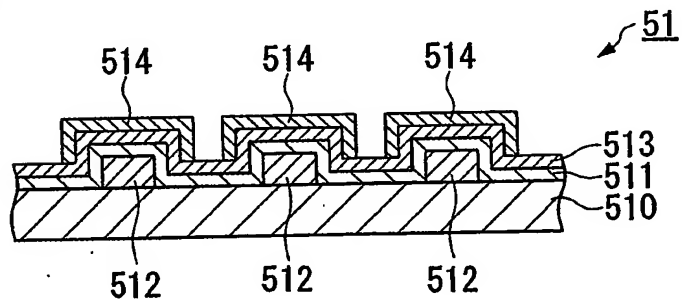
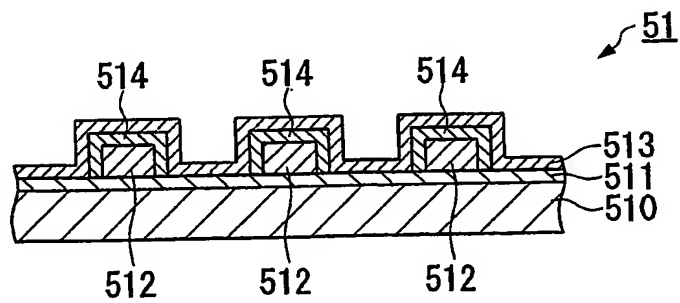


FIG. 23



9/10

FIG. 24

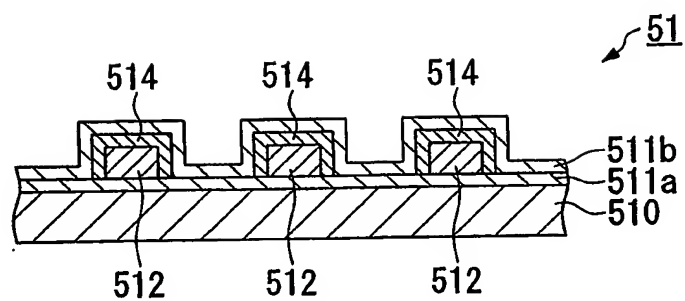
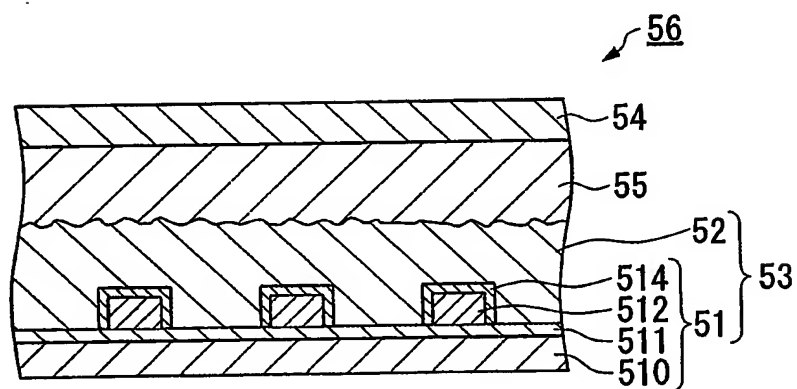


FIG. 25



10/10

FIG. 26A

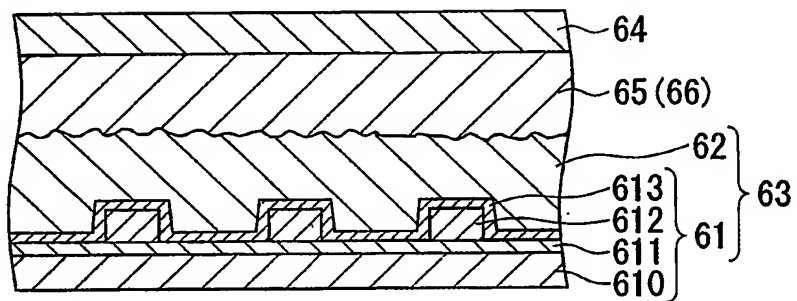


FIG. 26B

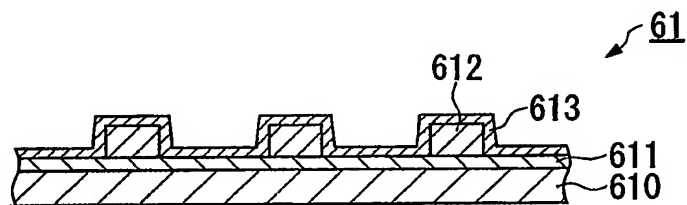


FIG. 27

